






**TRIGGERED RESPONSE COMPOSITION****Publication number:** JP2004131708**Publication date:** 2004-04-30**Inventor:** CHIN-JEN CHAN; GRAY RICHARD THOMAS; HAILAN GUO; WEINSTEIN BARRY**Applicant:** ROHM & HAAS**Classification:**

**- international:** B05D7/00; B01J13/02; C08K3/18; C08L101/14; C11D3/37; C11D17/00; C11D17/04; B05D7/00; B01J13/02; C08K3/00; C08L101/00; C11D3/37; C11D17/00; C11D17/04; (IPC1-7): C08L101/14; B01J13/02; B05D7/00; C08K3/18

**- european:** C11D3/37C6; C11D17/00D; C11D17/00H8T4; C11D17/04B

**Application number:** JP20030283310 20030731**Priority number(s):** US20020399904P 20020731**Also published as:**

 EP1386959 (A1)  
 MXPA03006643 (A)  
 CN1477173 (A)  
 CA2435735 (A1)  
 AU2003231315 (A1)

**Report a data error here****Abstract of JP2004131708**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a washing detergent composition capable of being controlled in release of a washing part.

**SOLUTION:** A triggered response composition in a form of a barrier material comprises a composition containing one or more polyelectrolytes which are stable and insoluble in a liquid medium, exhibit one or more chemical/physical responses in the liquid medium, and are in contact with the liquid medium, wherein the chemical/physical response of the composition is triggered, when ionic strength in the liquid medium is changed.

**COPYRIGHT:** (C)2004, JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-131708

(P2004-131708A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/14	CO8L 101/14	4D075
BO1J 13/02	BO5D 7/00	K 4G005
BO5D 7/00	CO8K 3/18	4J002
CO8K 3/18	BO1J 13/02	Z

審査請求 有 請求項の数 8 O L 外国語出願 (全 120 頁)

(21) 出願番号	特願2003-283310 (P2003-283310)	(71) 出願人	580002035
(22) 出願日	平成15年7月31日 (2003.7.31)		ローム アンド ハース カンパニー
(31) 優先権主張番号	60/399904		ROHM AND HAAS COMPA NY
(32) 優先日	平成14年7月31日 (2002.7.31)		アメリカ合衆国 19106-2399
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ ンディペンデンス モール ウェスト 1 00
		(74) 代理人	100073139
			弁理士 千田 稔
		(74) 代理人	100101281
			弁理士 辻永 和徳
		(74) 代理人	100112586
			弁理士 横本 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリガー応答組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 洗浄部分の制御された放出を可能にする洗濯洗剤組成物を提供する。

【解決手段】 バリヤー物質の形態にあるトリガー応答組成物、および液体媒質中に安定かつ不溶であり、かつこの液体媒質中において1つまたはそれ以上の化学的／物理的応答を示す、液体媒質と接触している1つまたはそれ以上の高分子電解質を含む組成物であって、この組成物の化学的／物理的応答が、この液体媒質中のイオン強度の変化の時にトリガーされるものを提供する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

安定であり、かつ 1 つまたはそれ以上の化学的／物理的応答を示す液体媒質と接触している 1 つまたはそれ以上の高分子電解質を含むトリガー応答組成物であって；化学的／物理的応答が、この液体媒質への 1 つまたはそれ以上のイオン強度の変化の時にトリガーされ；この高分子電解質が、1 つまたはそれ以上の酸性ホモポリマー、コポリマー、ポリマーブレンド、およびこれらの塩；1 つまたはそれ以上の塩基性ホモポリマー、コポリマー、ポリマーブレンド、およびこれらの塩；および 1 つまたはそれ以上の両性ホモポリマー、コポリマー、ポリマーブレンド、およびこれらの塩である組成物。

## 【請求項 2】

この高分子電解質が、(a) 1 つまたはそれ以上の酸性モノマー 15～70 重量%；(b) 1 つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー 15～80 重量%；(c) 1 つまたはそれ以上の非イオン性ビニル界面活性剤モノマー 0～30 重量%；および任意に (d) 1 つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマー 0～5 重量%を含む 1 つまたはそれ以上のアルカリ溶解性または膨潤性ポリマーであり；イオン強度変化の関数としてのこれらのポリマーの化学的／物理的応答が、(i) 酸性モノマーのタイプおよび量、(ii) 酸性モノマーの中和度、(iii) 非イオン性ビニル界面活性剤モノマーのタイプおよび量、(iv) 非イオン性ビニルモノマーのタイプおよび量、(v) 多エチレン性不飽和モノマーのタイプおよび量、(vi) 水性系の pH、および (vii) これらの組合わせから成る群から選ばれる 1 つまたはそれ以上のパラメーターに依存し；この組成物の化学的／物理的応答が、分散、崩壊、溶解、不安定化、変形、膨潤、軟化、流動、およびこれらの組合わせから選ばれる；この液体媒質が水性系である、請求項 1 に記載のトリガー応答組成物。

## 【請求項 3】

液体媒質と接触している 1 つまたはそれ以上の高分子電解質を含むトリガー応答バリエーション組成物であって、このバリエーション組成物が、1 つまたはそれ以上の活性成分を取囲むか、カプセル化するか、またはこれらとともにマトリックスを形成し；このバリエーション組成物が、液体媒質中で安定であり；このバリエーション組成物が、液体媒質への 1 つまたはそれ以上のイオン強度変化の時にトリガーされる 1 つまたはそれ以上の化学的／物理的応答を示し；このバリエーション組成物が、トリガー応答の結果として、この液体媒質へ活性成分を放出しうるものであり；この高分子電解質が、1 つまたはそれ以上の酸性ホモポリマー、コポリマー、ポリマーブレンド、およびこれらの塩；1 つまたはそれ以上の塩基性ホモポリマー、コポリマー、ポリマーブレンド、およびこれらの塩；および 1 つまたはそれ以上の両性ホモポリマー、コポリマー、ポリマーブレンド、およびこれらの塩である組成物。

## 【請求項 4】

このバリエーション組成物が、フィルムの形態にあり、この液体媒質が水性系であり、この組成物の化学的／物理的応答が、分散、崩壊、溶解、不安定化、変形、膨潤、軟化、流動、およびこれらの組合わせから選ばれる、請求項 3 に記載のトリガー応答バリエーション組成物。

## 【請求項 5】

このバリエーション組成物が、比較的高いイオン強度において水性系中に安定かつ不溶であり、この組成物が、比較的低いイオン強度において水性系中に分散、溶解、膨潤、または崩壊し、これらのポリマーの化学的／物理的応答が、イオン強度に加えて、イオン濃度、界面活性剤濃度、酸強度および濃度、塩基強度および濃度、pH、緩衝強度および緩衝能、温度、水素結合、水素結合溶媒、有機溶媒、浸透圧、希釈、粘度、電気化学ポテンシャル、導電性、イオン移動度、電荷移動度、拡散、表面積、機械力、放射線、およびこれらの組合わせから成る群から選ばれる 1 つまたはそれ以上のパラメーターの変化の関数である、請求項 4 に記載のトリガー応答バリエーション組成物。

## 【請求項 6】

液体媒質への 1 つまたはそれ以上の活性成分のトリガー放出のためのデバイスであって、(d) 1 つまたはそれ以上の活性成分；

10

20

30

40

50

(e) 1つまたはそれ以上の添加剤；および

(f) 1つまたはそれ以上のイオン強度応答性高分子電解質を含むバリアー組成物、を含み；このバリアー組成物が、1つまたはそれ以上の活性成分を取囲むか、カプセル化するか、またはこれらとともにマトリックスを形成し；このバリアー組成物が、液体媒質中で安定であり；この高分子電解質が、1つまたはそれ以上の酸性ホモポリマー、コポリマー、ポリマーブレンド、およびこれらの塩；1つまたはそれ以上の塩基性ホモポリマー、コポリマー、ポリマーブレンド、およびこれらの塩；および1つまたはそれ以上の両性ホモポリマー、コポリマー、ポリマーブレンド、およびこれらの塩であり；このバリアーが、分散、崩壊、溶解、不安定化、膨潤、軟化、流動、およびこれらの組合わせから選ばれる1つまたはそれ以上の化学的／物理的応答を示し；この組成物の化学的／物理的応答が、この水性系への1つまたはそれ以上のイオン強度の変化の時にトリガーされ；このデバイスは、バリアー組成物のトリガー応答の結果として水性系へ活性成分を放出しうるデバイス。

10

#### 【請求項7】

液体媒質への1つまたはそれ以上の活性成分の放出をトリガーする方法であって、

(c) イオン強度応答性バリアー組成物で、1つまたはそれ以上の活性成分を取囲むか、カプセル化するか、またはこれらとともにマトリックスを形成する工程であって、このバリアーが、液体媒質への活性成分の放出に対して実質的に不浸透性であり、この液体媒質中に不溶なままである工程；および

(d) この液体媒質のイオン強度を改変する工程、を含み；この高分子電解質が、1つまたはそれ以上の酸性ホモポリマー、コポリマー、ポリマーブレンド、およびこれらの塩；1つまたはそれ以上の塩基性ホモポリマー、コポリマー、ポリマーブレンド、およびこれらの塩；および1つまたはそれ以上の両性ホモポリマー、コポリマー、ポリマーブレンド、およびこれらの塩であり；このバリアー組成物が、分散、崩壊、溶解、または膨潤し、実質的に浸透性になり、これによって、液体媒質中へのこれらの活性成分の放出をトリガーする方法。

20

#### 【請求項8】

水性系への1つまたはそれ以上の活性成分のトリガー放出のためのデバイスが調製され、このデバイスが、

(a) 1つまたはそれ以上の活性成分；

30

(b) 1つまたはそれ以上の添加剤；および

(c) 1つまたはそれ以上のイオン強度応答性高分子電解質を含むバリアー組成物、を含み；このバリアー組成物が、1つまたはそれ以上の活性成分を取囲むか、カプセル化するか、またはこれらとともにマトリックスを形成し；このバリアー組成物が、比較的高いイオン強度において水性系中に安定かつ不溶であり；このバリアーが、分散、崩壊、溶解、不安定化、膨潤、軟化、流動、およびこれらの組合わせから選ばれる1つまたはそれ以上の化学的／物理的応答を示し；この組成物の化学的／物理的応答が、水性系への1つまたはそれ以上のイオン強度の変化の時にトリガーされ；このデバイスは、バリアー組成物のトリガー応答の結果として、水性系へ活性成分を放出しうるものであり；このデバイスは、流動床スプレーコーティング、ヴルスターコーティング、バンコーティング、および共押出し、コアセルベーション、噴霧乾燥、および噴霧冷却から成る群から選ばれるコーティング技術を用いて調製され；任意には、1つまたはそれ以上の有益液体成分が、改変水性系または別の水性系中で、固体グラニュール、ペレット、タブレット、カプセル化グラニュール、サッシュェ、マトリックスビーズ、およびカプセルの形態における1つまたはそれ以上の固体活性成分と共グラニュール化される、請求項7に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1つまたはそれ以上の、または一連のトリガー事象を含む流動化媒質および

50

液体媒質に組成物を暴露した時にトリガーされる、化学的または物理的応答を生成しうる組成物に関する。各々のトリガー事象は、この媒質の化学的／物理的プロセスまたは特性を包含する。特に本発明は、ある特定の時点において、高分子電解質の溶解、崩壊、変形、膨潤、および／または分散を結果として生じるこのような水性系における１つまたはそれ以上のトリガー事象によって、水性系および非水性系中の高分子電解質組成物の安定性を調節することに関する。この場合、これらのトリガー事象は、イオン強度における顕著な改変、およびイオン強度に加えて、この系中のその他の化学的および／または物理的変化によってもたらされる。本発明はさらに、流動媒質中の活性成分および有益な作用物質の使用環境への送達にとって有用なトリガー応答性組成物を含むデバイスも目的とする。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

１つまたはそれ以上の活性成分／有益な作用物質の使用環境への制御された放出を送達または供給する組成物およびデバイスを提供することが、多くの場合望ましい。

#### 【0003】

国際公開特許第WO 00/17311号は、洗浄溶液中への洗剤活性物質の遅延化放出を可能にするコーティング物質でカプセル化されたコーティング洗剤活性物質を開示している。このコーティング物質は、25℃でpH10またはそれ以上の洗浄溶液中に不溶であるが、25℃でpH9またはそれ以下の洗浄溶液中に可溶である。開示されているこれらのコーティング物質には、アミン、ワックス、シッフ塩基化合物、およびこれらの混合物が含まれる。米国特許出願公告第2001/0031714A1号は、そのうちの少なくとも2つが、異なる時点で洗浄液中に放出される2つまたはそれ以上の洗浄成分を有する洗濯洗剤部分を開示している。この洗濯洗剤部分は、洗浄成分の制御された放出を与えるために、少なくとも1つの温度またはpHスイッチを含んでいる。この開示されているスイッチ物質には、ワックス、アミノアルキルメタクリレートポリマー、およびビリンジンを含むポリマーが含まれる。

#### 【0004】

しかしながら、活性物質の放出を遅延させるためのpH感受性コーティング物質を有するカプセル化活性成分は、いくつかの制限を抱えている。濯ぎ洗いサイクルへの洗剤活性物質のトリガー放出を達成するための、pH感受性物質の使用は、活性物質または有益な作用物質が使用液体環境中に時期尚早に漏出するという問題のために難しい。その結果として、活性物質のすべてまたは大部分は、時期尚早に分散するか、またはその後該環境中での意図された使用前に除去され、単一または多環境プロセス中への所望の活性物質の制御された放出を妨げるか、あるいはこれらの所望の活性物質は、制御された放出の結果としてのこれらの活性物質の有益な作用を達成する上で効果的でない量で放出される。さらには、複合系、例えば広範囲の土壌含有負荷、多くの成分、様々な水の純度、様々な量の水の硬度、様々な洗浄条件、様々な洗剤濃度、広範囲の洗濯機設計、サイクル長さ、世界中のユーザーによって実施されている洗濯および濯ぎ洗い温度を包含する衣類洗濯系において、活性成分の放出を精密に制御することは難しい。現在の制御された放出物質に関連する、活性成分および／または有益な作用物質の送達の実現における主要な欠点には、成分の非相溶性、決定された時間において、またはその時間内にあるいくつかの活性成分を放出できないこと、活性成分の時期尚早な放出、および用いられる物質の安定性を制御すること、または安定性の変化をトリガーすることができないことなどが含まれる。

#### 【0005】

活性成分の部位特異的送達を達成するために、pH変化のみに感受性のある物質の使用は、一般的にこれらの活性成分の10～30%が、高いpHにおける物質の分解のために時期尚早に放出されるので難しい。したがって化学的および／または物理的にトリガーされる事象によって改変される安定性を有し、かつ非常に多様な活性成分および有益な作用物質の制御された放出を実施する有用な応答を有する組成物を提供することが望ましい。本発明者らは、イオン強度の変化によって改変される安定性を有する１つまたはそれ以上の高分子電解質を含む組成物、およびイオン強度に加えて１つまたはそれ以上のトリ

10

20

30

40

50

ガー手段を含む組成物が、トリガー応答バリアー物質、カプセル化剤として、および衣類の手入れ用活性成分、パーソナルケア用活性成分、薬剤として有益な作用物質、およびその他の関連する有益な作用物質のトリガー送達のためのデバイスとして有意な有用性を有するであろうことを発見した。

【0006】

水性系または非水性系中への1つまたはそれ以上の活性成分／有益な作用物質の制御された放出の問題への1つの実際的な解決方法は、高分子電解質が分散されている水性系または非水性系の1つまたはそれ以上の化学的および／または物理的性質における変化の関数であるポリマー特性、例えば安定性および溶解性を有するトリガー応答高分子電解質組成物を用いることであった。水性系の1つまたはそれ以上の化学的および／または物理的性質、例えばイオン強度を調節すると、水性系中に不安定化、溶解、崩壊、膨潤、膨脹、および／または分散することによって、この高分子電解質が応答するのをトリガーする。イオン強度トリガー事象には、水性系のイオン強度の1つまたはそれ以上の変化が含まれる。1つの種類のトリガー応答組成物は、比較的低いイオン強度条件下に水性系中への不安定化、溶解、崩壊、膨潤、および／または分散し、比較的高いイオン強度条件下において依然として安定かつ不溶なままであることによって応答する。あるいはまた別の種類のトリガー応答組成物は、比較的低いイオン強度条件下に改変水性系または別の水性系中に安定かつ不溶なままであり、比較的高いイオン強度条件下に水性系中に不安定化、溶解、崩壊、変形、膨潤、または分散することによって応答する。その中に含まれるか、またはトリガー応答バリアーによってカプセル化された活性成分および有益な作用物質、およびこのような高分子電解質組成物から構成されたデバイスは、パーソナルケア送達デバイスおよび／または薬剤送達デバイスを用いて、衣類の洗濯洗浄サイクルを包含するがこれに限定されない水性系、水性系-基底界面、例えば皮膚中でのような活性物質および作用物質を保護するために保持され、ついでこれらは、その後のプロセス、例えば衣類の洗濯洗濯洗いサイクルの間にこれらの高分子電解質の溶解、分解、崩壊、膨潤、および／または分散、皮膚の濯ぎ洗い、または皮膚上の発汗によって、活性物質の所望の放出を生じるようにトリガーまたは操作され、この化学的／物理的ポリマー応答は、イオン強度に加えて、この水性系の化学的および／または物理的性質の1つまたはそれ以上の改変、または一連の変化によってトリガーされる。これには、水の硬度、酸強度および濃度、塩基強度および濃度、界面活性剤濃度、pH、緩衝強度および緩衝能、温度、水素結合、溶媒、水素結合溶媒、有機溶媒、浸透圧、ポリマー膨潤、電荷密度、酸性および塩基性官能基の中和度、塩基性官能基の四級化度、希釈、粘度、電気化学ポテンシャル、導電性、イオン移動度、電荷移動度、拡散、表面積、機械力、圧力、剪断力、放射線、およびこれらの組合わせが含まれる。

【0007】

【特許文献1】国際公開特許第WO 00/17311号明細書

【特許文献2】米国特許出願公告第2001/0031714A1号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らは、本発明において有効に用いられる種類の高分子電解質を発見した。これらの高分子電解質は、これらのポリマーの化学的および／または物理的応答が、下記のものを含むする1つまたはそれ以上のパラメーターの結果として、これらが接触している（例えばその中に分散している）流動性媒質または液体媒質および高分子電解質の両方の1つまたはそれ以上の特性の変化によってトリガーされるように、注意深く選択されたモノマー組成物および特別に設計されたポリマー構造を含んでいる。これらのパラメーターには、酸性または塩基性モノマーのタイプおよび量、酸性または塩基性モノマーの中和度、両性モノマーのタイプおよび量、非イオン性ビニル界面活性剤のタイプおよび量、放射線応答性官能基のタイプおよび量、残留不飽和官能基のタイプおよび量、化学反応性官能基のタイプおよび量、電気応答性官能基のタイプおよび量、電気化学的活性官能基のタイプ

10

20

30

40

50

および量、放射線応答性（紫外線、可視線、赤外線、X線）官能基のタイプおよび量、この系のイオン強度、この系中のイオン濃度、この系のpH、この系の温度、およびこの系の界面活性剤濃度が含まれる。

#### 【0009】

適切な高分子電解質には、次のものが含まれる。例えば、アルカリ溶解性／膨潤性エマルジョン（ASE）ポリマー、疎水的に変性されたアルカリ溶解性／膨潤性エマルジョン（HASE）ポリマー、酸溶解性／膨潤性エマルジョンポリマー、疎水的に変性された酸溶解性／膨潤性エマルジョンポリマー、酸性ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；塩基性ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；ポリ（四級化アミン）ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；両性ポリマー；アニオン性、カチオン性、および両性多糖類ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；アニオン性、カチオン性、および両性多糖類誘導体；アニオン性、カチオン性、および両性ポリペプチドホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；アニオン性、カチオン性、および両性ポリペプチド誘導体；化学的に変性されたポリペプチドホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；核酸ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；化学的に変性された核酸、天然由来の核酸、酵素、合成および天然由来のタンパク質、ゼラチン、リグノスルホン酸ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；イオネンホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；アニオン性、カチオン性、および両性ポリエステルホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；アニオン性、カチオン性、および両性ポリウレタンホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；列挙されているホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩のコポリマーの組み合わせ；イオン性および非イオン性ミセル；列挙されているホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩の化学量論的および非化学量論的インターポリマーの組み合わせ；列挙されているホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩のマトリックス；列挙されているホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩の物理的ブレンド；その上にアニオン性、カチオン性、および両性成分がグラフトされている列挙されたホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩、およびこれらの組み合わせである。

#### 【0010】

本発明者らはさらに、このような高分子電解質が、水性系中において1つまたはそれ以上の活性成分を分散、金属イオン封鎖、これへの接着、これへの沈積、取囲み、カプセル化、および／またはこれとともにマトリックスを形成するのに効果的なバリアー物質を形成すること、およびこれらのバリアー物質の安定性が、イオン強度に加えて、例えばイオン濃度、界面活性剤濃度、酸強度および濃度、塩基強度および濃度、pH、緩衝強度および緩衝能、温度、水素結合、溶媒、水素結合溶媒、有機溶媒、浸透圧、ポリマー膨潤、電荷密度、中和度、希釈、粘度、電気化学ポテンシャル、導電性、イオン移動度、電荷移動度、拡散、表面積、機械力、放射線、およびこれらの組み合わせを包含する、水性系の1つまたはそれ以上の化学的および／または物理的性質の変化へ応答するように有効に操作されうることを見出した。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

1つの実施形態において、本発明の高分子電解質組成物は、比較的高いイオン強度条件下、水性系中に十分に安定であり、1つまたはそれ以上の活性成分／有益な作用物質を含み、カプセル化し、および／またはこれとともにマトリックスを形成するのに効果的なバリアーを形成する。比較的低いイオン強度条件下、水性系へのこれらの組成物の暴露は、これらの組成物中の不安定性をトリガーし、したがって活性成分がこの水性系中に急速に分散される。本発明のトリガー応答組成物は、上記の制限を取除き、1つまたはそれ以上の活性成分／有益な作用物質の使用環境への制御された放出を送達するための新規組成物、デバイス、および方法を提供する。

#### 【0012】

したがって、1つまたはそれ以上の化学的／物理的応答を示す、液体媒質中に安定な流動化媒質または液体媒質と接触している1つまたはそれ以上の高分子電解質を含むトリガ

一応答組成物であって、この組成物の化学的／物理的応答が、この液体媒質への１つまたはそれ以上のイオン強度の変化の時にトリガーされる組成物が提供される。この高分子電解質は、(a) １つまたはそれ以上の酸性、塩基性、または両性モノマー；(b) １つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー；任意に(c) １つまたはそれ以上の非イオン性ビニル界面活性剤モノマー；および任意に(d) １つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマーまたは架橋剤を含み、この組成物の化学的／物理的応答は、イオン強度の変化に加えて、(i) 酸性モノマーのタイプおよび量、(ii) 塩基性モノマーのタイプおよび量、(iii) 塩基性モノマーの四級化を含む、酸性モノマーおよび塩基性モノマーの中和度、(iv) 非イオン性モノマーのタイプおよび量、(v) 非イオン性ビニル界面活性剤モノマーのタイプおよび量、(vi) 多エチレン性不飽和モノマーのタイプおよび量、(vii) 架橋剤のタイプおよび量、(viii) これらの組み合わせから成る群から選ばれる１つまたはそれ以上のパラメーターに依存する。

10

#### 【0013】

１つの好ましい実施形態において、この高分子電解質は、(a) １つまたはそれ以上の酸性モノマー 15～70 重量％；(b) １つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー 15～80 重量％；(c) １つまたはそれ以上の非イオン性ビニル界面活性剤モノマー 0～30 重量％；および任意に(d) １つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマー 0～5 重量％を含む、１つまたはそれ以上のアルカリ溶解性／膨潤性エマルジョンポリマーである。さらにはこれら的高分子電解質組成物は、比較的高いイオン強度において水性系中に安定かつ不溶であり、この組成物は、比較的低いイオン強度において、またはこの組成物と接触している水性系のイオン強度が低下した時、水性系中に分散、溶解、変形、膨潤、または分解する。この水性系は任意に、水素結合溶媒および／または有機溶媒を含み、この組成物の化学的／物理的応答は、イオン強度に加えて、イオン強度、界面活性剤濃度、酸強度および濃度、塩基強度および濃度、pH、緩衝強度および緩衝能、温度、水素結合、溶媒、水素結合溶媒、有機溶媒、浸透圧、ポリマー膨潤、電荷密度、中和度、希釈、粘度、電気化学ポテンシャル、導電性、イオン移動度、電荷移動度、ポリマー鎖エンタングルメント、およびこれらの組み合わせから選ばれる１つまたはそれ以上のパラメーターによってトリガーされる。好ましくはHASEポリマーは、(a) １つまたはそれ以上の酸性モノマー 20～50 重量％；(b) １つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー 20～70 重量％；(c) １つまたはそれ以上の非イオン性ビニル界面活性剤モノマー 2～20 重量％；および任意に(d) １つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマー 0.05～0.5 重量％を含む。

20

30

#### 【0014】

別個の実施形態において、この高分子電解質は、(a) １つまたはそれ以上の酸性モノマー 15～70 重量％；(b) １つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー 15～80 重量％；および任意に(c) １つまたはそれ以上の金属架橋剤 0.001～5 重量％を含んでいる、１つまたはそれ以上のアルカリ溶解性／膨潤性エマルジョンポリマーを含む。

#### 【0015】

もう１つの実施形態において、この高分子電解質は、(a) １つまたはそれ以上の塩基性モノマー；(b) １つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー；(c) １つまたはそれ以上の非イオン性ビニル界面活性剤モノマー；および任意に(d) １つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマーまたは架橋剤を含み；これらの塩基性モノマーが重合前または後に四級化されてもよい、１つまたはそれ以上の酸溶解性／膨潤性エマルジョンポリマーである。

40

#### 【0016】

さらにもう１つの実施形態において、この高分子電解質は、(a) １つまたはそれ以上の酸性および塩基性モノマー；(b) １つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー；(c) １つまたはそれ以上の非イオン性ビニル界面活性剤モノマー；および任意に(d) １つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマー、金属および／またはその他の架橋剤

50



を含む、1つまたはそれ以上の両性エマルジョンポリマーである。

#### 【0017】

別個の実施形態において、この高分子電解質は、(a) 1つまたはそれ以上の酸性モノマー15～70重量%；(b) 1つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー15～80重量%；および任意に(c) 1つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマー、金属および/またはその他の架橋剤0.001～5重量%を含む、1つまたはそれ以上のモレズ(Morez) (登録商標) ポリマーである。

#### 【0018】

別個の実施形態において、この高分子電解質は、(a) 1つまたはそれ以上の酸性モノマー15～70重量%；(b) 1つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー15～80重量%；(c) 1つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和または官能基化ビニルモノマー0.5～30重量%、および任意に(d) 1つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマー、金属および/またはその他の架橋剤0.001～5重量%を含む、1つまたはそれ以上のポリマーである。

#### 【0019】

別個の実施形態において、この高分子電解質は、(a) 1つまたはそれ以上の塩基性モノマー15～70重量%；(b) 1つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー15～80重量%；(c) 1つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和または官能基化ビニルモノマー0.5～30重量%、および任意に(d) 1つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマー、金属および/またはその他の架橋剤0.001～5重量%を含む；これらの塩基性モノマーが、重合の前または後に四級化されてもよい、1つまたはそれ以上のポリマーである。

#### 【0020】

第二に、液体媒質と接触している1つまたはそれ以上の高分子電解質を含むトリガー応答バリアー組成物であって、このバリアー組成物が、1つまたはそれ以上の活性成分を取囲むか、カプセル化するか、またはこれらとともにマトリックスを形成し、液体媒質中で安定であり；このバリアーが、分散、崩壊、分解、溶解、不安定化、変形、膨潤、軟化、融解、電導性、広がりが(sprea d i n g)、吸収、吸着、流動、およびこれらの組合わせから選ばれる1つまたはそれ以上の化学的/物理的応答を示し；この組成物の化学的/物理的応答が、液体媒質への1つまたはそれ以上の化学的/物理的変化の時にトリガーされ；このバリアー組成物が、トリガー応答の結果として液体媒質へ活性成分を放出する組成物が提供される。ポリマーと接触しているかまたはこれを含む系、またはポリマーそれ自体への化学的/物理的変化の形態にある1つまたはそれ以上のトリガー事象は、本発明において有効に用いられる。

#### 【0021】

1つの好ましい実施形態において、液体媒質への化学的/物理的変化は、イオン強度の1つまたはそれ以上の変化である。もう1つの実施形態において、液体媒質への化学的/物理的変化は、イオン濃度の変化である。もう1つの実施形態において、液体媒質への化学的/物理的変化は、イオン強度およびpHの変化である。もう1つの実施形態において、液体媒質への化学的/物理的変化は、イオン強度および温度の変化である。もう1つの実施形態において、液体媒質への化学的/物理的変化は、イオン強度、pH、および温度の変化である。もう1つの実施形態において、液体媒質への化学的/物理的変化は、イオン強度および機械的剪断力(例えば攪拌、対流)の変化である。さらにもう1つの別個の実施形態において、液体媒質中に分散されているか、またはこれと接触しているポリマーへの化学的/物理的変化は、紫外線/可視線の量および/または強度の変化である。本発明によれば、液体媒質中に分散されているか、またはこれと接触しているポリマーへの化学的/物理的変化は、液体媒質中の複数のトリガーされた化学的/物理的変化である。

#### 【0022】

1つまたはそれ以上の活性成分の使用環境へのトリガー放出のためのデバイスであって

10

20

30

40

50

(a) 1つまたはそれ以上の活性成分；

(b) 1つまたはそれ以上の添加剤；および

(c) 1つまたはそれ以上のイオン強度応答性高分子電解質を含むバリアー組成物、を含み；このバリアー組成物が、1つまたはそれ以上の活性成分を取囲むか、カプセル化するか、またはこれらとともにマトリックスを形成し；このバリアー組成物が、液体媒質中で安定であり；バリアーが、液体媒質中において1つまたはそれ以上の化学的／物理的応答を示し；この組成物の化学的／物理的応答が、液体媒質への1つまたはそれ以上のイオン強度の変化の時にトリガーされ；このデバイスが、バリアー組成物のトリガー応答の結果として活性成分を使用環境へ放出しうるデバイスが提供される。

#### 【0023】

同様に、1つまたはそれ以上の活性成分の使用環境への放出をトリガーする方法であつて、

(a) イオン強度応答性バリアー組成物で、1つまたはそれ以上の活性成分を取囲むか、カプセル化するか、またはこれらとともにマトリックスを形成する工程であつて、このバリアーが、液体媒質と接触している時に活性成分の放出に対して実質的に不浸透性であり、応答するようトリガーされていない時、この液体媒質中に不溶のままである工程；および

(b) この液体媒質の化学的／物理的性質を改変する工程、を含み；このバリアー組成物が、分散、不安定化、分解、崩壊、溶解、変形、または膨潤し、実質的に浸透性になり、これによって、使用環境へのこれらの活性成分の放出をトリガーする方法も提供される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0024】

「高分子電解質」という用語は、本発明に関する場合、イオン化されたおよび／またはイオン化性を有する1つまたはそれ以上のモノマーの重合の結果として、ポリマーの内部に複数のイオン化されたおよび／またはイオン化性を含む、液体媒質と接触しているポリマーまたは高分子化合物のことを言う。この高分子電解質は好ましくは、水系系または非水系系と接触しており、これには、この高分子電解質を構成する複数のイオンを溶媒和しうる溶媒が含まれる。適切な水系系には例えば、水、水素結合溶媒を組込んでいる水、極性溶媒、および有機溶媒が含まれる。一般的な極性化合物には、例えば有機酸および無機酸の両方、塩基、および緩衝剤が含まれる。一般的な有機溶媒には、アルコール、ポリアルキレングリコール、ポリ（アルコール）、エーテル、ポリ（エーテル）、アミン、ポリ（アミン）、カルボン酸、オリゴマーカルボン酸、有機リン化合物、およびこれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されるわけではない。流動化媒質または液体媒質とは、あらゆる水系系、非水系系、または自由に流れる固体系のことを言う。適切な液体媒質には例えば、水性分散液、水溶液、1つまたはそれ以上の溶媒を含む水性分散液、およびポリマー固体の自由に流れる分散液が含まれる。非水系系もまた、本発明において有効に用いられ、これには例えば、高分子電解質のイオンおよび帯電基を溶媒和しうる溶媒を含むものが含まれる。

#### 【0025】

本発明において有効に用いられる高分子電解質は、例えばカチオン基のみ、アニオン基のみを含んでいるが、あるいはカチオン基とアニオン基との組み合わせを含む両性であってもよい。この高分子電解質の個々のイオン化および／またはイオン性成分には、例えば弱または強酸性基、例えばそれぞれカルボン基、スルホン基、ホスホン基、およびホスフィン基；強または弱塩基性基、例えばそれぞれ第一アミン、第二アミン、第三アミン、およびホスフィン；および両性基、例えばアミノ酸およびコポリマーの交互酸性および塩基性基が含まれる。本発明において有効に用いられる高分子電解質の適切な例には次のものが含まれる。例えば、アルカリ溶解性／膨潤性エマルジョン（ASE）ポリマー、疎水的に変性されたアルカリ溶解性／膨潤性エマルジョン（HASE）ポリマー、酸溶解性／膨潤性エマルジョンポリマー、疎水的に変性された酸溶解性／膨潤性エマルジョンポリマー、

10

20

30

40

50

酸性ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩、例えばポリカルボン酸、モレズ（登録商標）ポリマー、ポリカルボキシレート、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メタクリル酸）、およびポリアクリレート；塩基性ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩、例えばポリアミン、ポリ（アミドアミノ）アクリレート、およびポリ（アミノ）アクリルアミド；ポリ（四級化アミン）ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩、例えば四級化ポリ（アミノ）アクリレート、両性エマルジョンポリマー、例えばポリ（アミノ酸）およびポリ（アミノ酸）アクリレートエマルジョンポリマー；アニオン性、カチオン性、および両性多糖類ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；アニオン性、カチオン性、および両性ポリペプチドホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；化学的に変性されたポリペプチドホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；核酸ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；化学的に変性された核酸、天然由来の核酸、酵素、合成および天然由来のタンパク質、ゼラチン、リグノスルホン酸ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；イオネンホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；アニオン性、カチオン性、および両性ポリエステルホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；アニオン性、カチオン性、および両性ポリウレタンホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；列挙されているホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩のポリマーの組合せ；列挙されているホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩の物理的ブレンド；その上にカチオン性、アニオン性、および両性成分がグラフトされている列挙されたホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩、およびこれらの組合せである。本発明の適切な高分子電解質（PEL）には、合成および天然の両方、および化学的に変性された高分子電解質が含まれる。好ましい高分子電解質には、アルカリおよび酸溶解性／膨潤性エマルジョンポリマー、両性エマルジョンポリマー、ポリ（アミノ酸）ポリマー、およびモレズ（登録商標）ポリマーが含まれる。

#### 【0026】

酸およびアルカリ溶解性エマルジョンポリマーを含む合成PELの合成は、例えば均一および不均一相における遊離基重合、イオン重合、重縮合、重付加、およびポリマー改質を包含する、よく知られた通常のポリマー化学の方法によって実施される。天然源および／または生成物からの予め形成されたPELの単離は、例えば単離された非イオン性ポリマーバイオポリマーの化学的に変性されたを包含する通常の分離技術、および両方の方法の組合せによって実施される。本発明の範囲内にあるPELの化学構造および有用な特性はさらに、様々な量のイオン性および非イオン性モノマー単位および非イオン性ビニル界面活性剤モノマー単位を含むコポリマーの合成によって変えられ、かつ改変される。これは、疎水性ならびに親水性モノマーを包含し、これらは、水性系において非常に様々な特性およびこれらの水性系において非常に様々な分子間および分子内相互作用、および固体表面上および水性系との界面における非常に様々な相互作用、およびこれらの組合せを与える機能を果たす。

#### 【0027】

合成PELは、例えば連鎖成長反応プロセス、例えばイオンプロセス、ステップ成長プロセスを介して、および予め形成されたポリマーの改質によって、歪を受けていない（unstrained）および歪を受けた環系を含むエチレン性不飽和モノマーを用いる遊離基重合を包含する方法によって調製される。例えば遊離基重合を用いた場合、PELホモポリマー、コポリマー、ランダムコポリマー、交互コポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー、1つまたはそれ以上ホモポリマーのブレンド、コポリマーのブレンド、およびこれらの組合せが含まれる。PEL化学構造およびPEL高分子構成（architecture）は、例えば開始剤およびその他の変数などの重合条件を包含する、モノマー単位の様々なタイプおよび特性によって制御または変性されてもよい。ステップ成長縮合重合は、例えばポリペプチドおよびポリヌクレオチドなどの天然PELの合成にとって有用である。

#### 【0028】

本発明において有効に用いられている P E L は、次のものを包含する下記の特性／パラメーターの 1 つまたはそれ以上を特徴とする。すなわち例えば、( i ) 酸性モノマーのタイプおよび量、( i i ) 塩基性モノマーのタイプおよび量、( i i i ) 塩基性モノマーの四級化度を包含する、酸性モノマーおよび塩基性モノマーの中和度、( i v ) 非イオン性モノマーのタイプおよび量、( v ) 非イオン性ビニル界面活性剤モノマーのタイプおよび量、( v i ) 多エチレン性不飽和モノマーのタイプおよび量、( v i i ) 架橋剤のタイプおよび量、( v i i i ) 例えば線状および枝分かれ構造などの P E L 高分子構成、( i x ) 例えばイオン移動度およびイオン伝導度などの P E L 電気化学的特性、( x ) P E L 高分子多分散性および関連する特性、例えば M n および M w、( x i ) およびこれらの組合わせである。

10

#### [ 0 0 2 9 ]

「トリガー応答 ( t r i g g e r e d r e s p o n s e ) 」という用語は、本発明に関する場合、液体媒質の化学的／物理的性質における変化、またはその改変によってトリガーすることにより、液体媒質と接触しているポリマー組成物の 1 つまたはそれ以上の化学的／物理的性質を調節、操作、または改変することを言う。

#### [ 0 0 3 0 ]

イオン強度に加えて、液体媒質の一般的な化学的／物理的性質には、例えば界面活性剤濃度、酸強度および濃度、塩基強度および濃度、p H、緩衝強度および緩衝能、温度、水素結合、水素結合溶媒、有機溶媒、浸透圧、希釈、粘度、電気化学ポテンシャル、導電性、イオン移動度、電荷移動度、ポリマー鎖エンタングルメント、拡散、表面積、エマルジョン粒子サイズ、機械力、放射線、およびこのようなパラメーターの組合わせが含まれる。本発明者らは、液体媒質中の液体溶解性／膨潤性トリガー応答ポリマー組成物、パリヤ物質、およびデバイスの溶解性、膨潤性、および安定性応答は、イオン強度、および／またはこの液体媒質の 1 つまたはそれ以上の追加パラメーターを改変するかまたは変更することによってトリガーされうることを発見した。この液体媒質は好ましくは、水性または非水性系である。

20

#### [ 0 0 3 1 ]

アルカリ溶解性／膨潤性エマルジョン ( A S E ) ポリマーは、米国特許第 3, 0 3 5, 0 0 4 号および第 4, 3 8 4, 0 9 6 号 ( H A S E ポリマー ) および英国特許第 8 7 0, 9 9 4 号に開示されている酸含有エマルジョンポリマーをベースとする高分子電解質である。本発明者らは、A S E および H A S E ポリマーにおける酸モノマーおよびモノマーのタイプおよびレベルの調節を、最適な電荷密度を達成するための中和度と組合わせて、安定であり、低い膨潤度を有し、かつ比較的高いイオン強度の水性系中に不溶なポリマーが得られることを発見した。これらのポリマーは、イオン強度トリガーを組込むものとして特徴付けられてもよく、あるいはイオン強度感受性ポリマーと呼ばれてもよい。より低いレベルへのこの水性系のイオン強度の変化の結果、水性系中に有意な程度まで急速に分散、溶解、または膨潤するポリマーを生じる。

30

#### [ 0 0 3 2 ]

したがって好ましい実施形態において、安定であり、かつ分散、分解、溶解、不安定化、崩壊、変形、膨潤、軟化、融解、広がり、および流動から選ばれる 1 つまたはそれ以上の化学的／物理的応答を示す水性系と接触している 1 つまたはそれ以上の高分子電解質を含むトリガー応答組成物であって；この組成物の化学的／物理的応答が、水性系への 1 つまたはそれ以上のイオン強度の変化の時にトリガーされる組成物が提供される。この高分子電解質は、( a ) 1 つまたはそれ以上の酸性、塩基性、または両性モノマー 1 5 ~ 7 0 重量%；( b ) 1 つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー 1 5 ~ 8 0 重量%；( c ) 1 つまたはそれ以上の非イオン性ビニル界面活性剤モノマー 0 ~ 3 0 重量%；および任意に ( d ) 1 つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマー 0 ~ 5 重量%を含む、1 つまたはそれ以上のアルカリ溶解性エマルジョンポリマーである。

40

#### [ 0 0 3 3 ]

本発明の A S E および H A S E ポリマーは一般的に、標準エマルジョン重合技術を用い

50

て酸性条件下に調製され、カルボン酸基は、このポリマーを不溶化し、かつ液体エマルジョンを得るためにプロトン化形態にされる。この種類の P E L はまた、アニオン性 P E L とも呼ばれる。この細かく分割された A S E ポリマー粒子は、液体コロイド分散液として添加される場合、p H を調節した時にほぼ即座に溶解する。中和度、および H A S E ポリマーの酸性モノマー、非イオン性界面活性剤群の両方のタイプおよび量は、精密に制御することができ、水性系のイオン強度に依存する安定性、膨潤特性、および溶解性を有するイオン強度感受性ポリマーが得られる。本発明において有効に用いられるポリマー組成物は、1 つまたはそれ以上のトリガー手段、すなわち例えばイオン強度トリガー条件を含んでいる。取扱い、計量、および A S E および H A S E ポリマーの分散の容易さ、急速な可溶化、および制御された p H 調節による中和酸性官能基上の電荷密度の最適化、および非常に望ましい皮膜形成およびバリアー特性によって、A S E および H A S E ポリマーが、非常に多様な用途のための最も効果的かつ効率的なバリアー組成物になる。これらの用途には、パーソナルケア活性物質、家庭用活性物質、および薬剤として有益な作用物質のための調節された放出のデバイス、カプセル化組成物、有益な作用物質および活性成分の制御された放出を実施するマトリックスおよびデバイス、センサー物質および感応デバイス、画像化剤および診断剤、分離用物質およびデバイス、分子認識、トレーシング、および生物分子共役アッセイが含まれる。

#### 【0034】

この発明の H A S E ポリマーは、米国特許第 4, 384, 096 号に開示されているような 3 つの成分を含む。すなわち、(a) 1 つまたはそれ以上の酸性モノマー 15 ~ 70 重量%；(b) 1 つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー 15 ~ 80 重量%；(c) 1 つまたはそれ以上の非イオン性ビニル界面活性剤モノマー 0 ~ 30 %；および任意に (d) 1 つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマー 0.01 ~ 5 重量%を含む。トリガー放出のためのイオン強度および p H 応答性組成物としての A S E および H A S E ポリマーの有効性は、決定的に次の要素によることが発見された。すなわち、(i) 酸性モノマーのタイプおよび量、(ii) 酸性モノマーの中和度、および (iii) 非イオン性ビニル界面活性剤モノマーのタイプおよび量、(iv) 非イオン性ビニル界面活性剤モノマーのタイプおよび量、(v) 多エチレン性不飽和モノマーのタイプおよび量、(vi) 水性系の p H、および (vii) これらの組み合わせである。

#### 【0035】

酸性モノマーは、必要なイオン強度および p H 応答性を与え、これらの酸性モノマーの中和度は、酸性基の電荷密度を最適化する上で決定的である。非イオン性ビニルモノマーは、伸ばされたポリマーバックボーン構造および追加の疎水バランスを与える。非イオン性ビニル界面活性剤モノマーは、結合界面活性剤を与える。4 つの成分すべてが、水性系のイオン強度に依存する安定性、膨潤特性、および溶解性を有するイオン強度感受性ポリマーおよびバリアー組成物の調製に寄与する。記載されている制限内で、個々のモノマーの割合は、特定のトリガー放出用途に最適な特性を得るために変えることができる。

#### 【0036】

A S E および H A S E ポリマーは、C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> α、β-エチレン性不飽和カルボン酸モノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、アコニット酸、ビニルスルホン酸、およびビニルホスホン酸、アクリルオキシプロピオン酸、メタクリルオキシプロピオン酸、モノメチルマレエート、モノメチルマレート、モノメチルイタコネート等、およびこれらの組み合わせから成る群から選ばれる 1 つまたはそれ以上の酸性モノマーを、総モノマー含量を基準にして 15 ~ 70 重量%必要とする。アクリル酸 (A A) またはメタクリル酸 (M A A) またはこれらの混合物が好ましい。A A または M A A とイタコン酸またはフマル酸との混合物が適切であり、クロトン酸とアコニット酸との混合物、およびこれらおよびその他のポリカルボン酸、例えばマレイン酸と C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルカノールとの半エステルも、特にアクリル酸またはメタクリル酸と組合わせて少量で用いられる場合に適切である。大部分の目的のためには、少なくとも約 15 重量%、最も好ましくは約 20 ~ 50 重量%の酸性モノマーを有することが好ましい。

しかしながらポリカルボン酸モノマーおよび半エステルを、アクリル酸またはメタクリル酸の一部分の代わりに、例えば総モノマー含量を基準にして約1～15重量%用いることができる。

#### [0037]

安定な水性分散液、および本発明のASEおよびHASEポリマーに必要なとされる望ましい疎水性：親水性バランスを生じるために、 $C_2 \sim C_{18}$   $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレートを包含する、アクリル酸およびメタクリル酸の $C_1 \sim C_8$  アルキルおよび $C_2 \sim C_8$  ヒドロキシアルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 $t$ -ブチルスチレン、イソプロピルスチレン、および $p$ -クロロスチレン；ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルカプロレート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等から成る群から選ばれる1つまたはそれ以上の共重合性非イオン性モノマー約15～80重量%を必要とする。実際には、モノビニルエステル、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートが好ましい。

#### [0038]

これらのモノマーは当然ながら、酸性モノマーおよびビニル界面活性剤モノマーと共重合性でなければならない。通常、モノマーの総重量を基準にして、約15～80重量%、好ましくは約20～70重量%の非イオン性ビニルモノマーが、ASEポリマーの調製に用いられる。

#### [0039]

第三モノマー成分は、総モノマー含量を基準にして、少なくとも2オキシアルキレン単位をその中に有する、好ましくは少なくとも6～70オキシアルキレン単位を有するポリアルキレングリコールの $C_{12} \sim C_{24}$  アルキルモノエーテルのアクリルまたはメタクリル酸エステルから成る群から好ましくは選ばれる、1つまたはそれ以上の非イオン性ビニル界面活性剤モノマー約0.1～30重量%である。より好ましくは、アルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エチルアクリレートおよびメタクリレート；アルコキシポリ（エチレンオキシ）エチルアクリレートおよびメタクリレートから成る群から選ばれるアクリレートおよびメタクリレート界面活性剤エステルであって、エチレンオキシ単位が約6～70であるものである。好ましいモノマーは、一般式 $H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2CH_2O)_nR'$ によって規定することができる。式中、Rは、Hまたは $CH_3$ であるが、後者が好ましく、nは少なくとも2であり、好ましくは少なくとも6、40～60まで、さらには70～100までの平均値を有し、R'は疎水基、例えば12～24個の炭素原子を有するか、または平均12～24個またはそれ以上の炭素原子を有するアルキル基またはアルキルフェニル基である。

#### [0040]

一般的にビニル界面活性剤モノマーは、あるいはいくつかの非イオン性界面活性剤アルコールのアクリルまたはメタクリル酸エステルである。このような界面活性剤エステルは、この技術において知られている。例えばJunasらの米国特許第3,652,497号は、いくつかのその他のポリマー界面活性剤増粘剤の調製におけるアルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エチルアクリレートの使用について記載している。Dicksteinの米国特許第4,075,411号は、このようなビニル界面活性剤エステルのいくつかの調製方法を記載している。これには、商品として入手可能な非イオン性ポリオキシアルキレン界面活性剤アルコール、例えばアルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エチルアルコール、およびブロックポリマーグリコールの、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、またはアコニット酸での酸触媒縮合が含まれる。アルコリシスおよびエステル交換を包含する、これに代わるエステル化方法も記載されている。ほかの適切なビニル界面活性剤エステルは、例えばPattonの米国特許第2,786,080号に記載されているような、混合またはヘテロポリマーエチレン

10

20

30

40

50

オキシプロピレンオキシブチレンオキシポリグリコールのモノエーテルから調製することができる。本発明において使用するための、エステル化しうるその他の界面活性剤アルコールは、「マクカッチェンの洗剤および乳化剤 (McCutcheon's Detergents and Emulsifiers)」1973、North American Edition, Allured Publishing Corp., Ridgewood, N. J. 07450 に示されている。

#### [0041]

これらのビニル界面活性剤モノマーエステルのいくつか、すなわちこの配合によって規定されているものは、本明細書に記載されているHASEポリマーの調製において有用である。この界面活性剤が、共重合によって液体エマルジョン生成物中に組込まれることが肝要である。有利には、必要な界面活性剤エステルは、成分Aとして用いられる過剰のカルボン酸モノマーでの適切な界面活性剤アルコールの直接酸触媒エステル化によって調製される。過剰な酸とこの結果生じる混合物は、この混合物における界面活性剤アルコールの少なくとも30パーセント、好ましくは50〜70パーセントまたはそれ以上がエステル化されるならば、共重合において直接利用できることができる。ビニル界面活性剤エステルも回収することができ、これを、望まれないホモ重合を防ぐための適切な阻害剤、例えばヒドロキノンまたはp-第三ブチルカテコールを用いる通常的手段によって精製し、ついでHASEポリマーを調製するために用いることができる。

#### [0042]

酸性モノマー対非イオン性モノマーのバランスは、トリガー放出応答、およびバリエーションまたはカプセル化組成物に用いられる、その結果として生じるASEおよびHASEポリマーの性能における重要な要因であることが発見された。

#### [0043]

任意には、ASEおよびHASEポリマーは、網状構造を有するポリマーを生じるために、少なくとも1つの多エチレン性不飽和モノマーを少量含む。1つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマーは、重合プロセスの間にこれらのモノマーと組合わされてもよく、あるいはモノマーの重合後に添加されてもよい。適切な例には、アクリルメタクリレート (ALMA)、エチレングリコールジメタクリレート (EGDMA)、ブチレングリコールジメタクリレート (BGDMA)、ジアリルフタレート (DAP)、メチレンビスアクリルアミド、ペンタエリトリトールジエーテル、トリエーテル、およびテトラエーテルアクリレート、ジビニルペンゼン、ポリエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、およびこれらの組合わせが含まれる。低レベルの多エチレン性不飽和モノマーが好ましいが、その理由は、約5重量%よりも高いレベルは、このポリマーを過架橋するか、またはポリマー網状構造を生じる傾向があり、したがって本発明におけるこれらの有効性が顕著に減少するからである。多エチレン性不飽和モノマーの好ましい量は、ポリマーの総重量を基準にして0.01〜5重量%、より好ましくはポリマーの総重量を基準にして0.05〜0.5重量%である。

#### [0044]

任意には、ASEおよびHASEポリマーはまた、より剛性な構造およびより良好な機械的性質を有するポリマーを生じるために、少量の少なくとも1つの金属および/またはアルカリ土類架橋剤を含む。1つまたはそれ以上の金属および/またはアルカリ土類架橋剤は、重合プロセスの間にモノマーと組合わされてもよく、あるいはモノマーの重合後に添加されてもよい。適切な金属および/またはアルカリ土類架橋剤には、例えばカルシウム、マグネシウム、およびバリウムのアルカリ土類イオン、鉄、銅、および亜鉛の遷移金属イオンが含まれる。その他の適切な例、例えばアルミニウムイオンは、米国特許第5,319,018号に記載されている。金属および/またはアルカリ土類架橋剤の好ましい量は、ポリマーの総重量を基準にして0.01〜5重量%、より好ましくはポリマーの総重量を基準にして0.05〜0.5重量%である。

#### [0045]

アルカリ溶解性/膨潤性エマルジョン (ASE) ポリマーは、米国特許第3,035,

10

20

30

40

50

004号および英国特許第870,994号に開示されている酸含有エマルジョンポリマーをベースとする高分子電解質である。アルカリ溶解性樹脂(ASR)は、酸含有ポリマーをベースとする高分子電解質であり、これらを調製するために用いられる通常の方法は、米国特許第5,830,957号に記載されている。ASRは、モレズ(登録商標)ポリマーと呼ばれるポリマーを包含する。本発明者らは、ASEおよびASRポリマーにおける酸モノマーおよびコモノマーのタイプおよびレベルの調節を、最適な電荷密度を達成するための中和度と組合わせて、安定であり、低い膨潤度を有し、かつ比較的高いイオン強度の水性系中に不溶なポリマーが得られることを発見した。これらのポリマーは、イオン強度トリガーを組込むものとして特徴付けられてもよく、イオン強度、塩基強度、または希釈応答性ポリマーと呼ばれてもよい。より低いレベルへのイオン強度、塩基強度、または水性系の希釈の変化の結果として、水性系中に有意な程度まで急速に分散、溶解、または膨潤するポリマーを生じる。

10

#### 【0046】

本発明のアルカリ膨潤性/溶解性ポリマーは一般的に、標準的エマルジョン重合技術を用いて酸性条件下に調製され、カルボン酸基は、ポリマーを不溶化し、かつ液体エマルジョンを得るためにプロトン化形態にされる。細かく分割されたポリマー粒子は、液体コロイド分散液として添加された場合、pHを調節した時にほぼ即座に溶解する。アルカリ膨潤性/溶解性樹脂は一般的に、加熱および加圧反応器(同様に連続管反応器またはモレズ(登録商標)反応器とも呼ばれる)によって調製され、これらを調製するために用いられる通常の方法は、米国特許第5,830,957号に記載されている。ASRは、モレズ(登録商標)ポリマーと呼ばれるポリマーを包含する。中和度、ASEポリマーとASRとの両方のポリマーの酸性モノマーおよび非イオン性界面活性剤群の両方のタイプおよび量は、精密に制御することができ、イオン強度、塩基強度、または水性系の希釈に依存する安定性、膨潤特性、および溶解性を有する、イオン強度、塩基強度、または希釈感受性/応答性ポリマーが得られる。これらのポリマー組成物はまた、イオン強度、塩基強度、および希釈トリガー条件を組んでいると言われる。これらのポリマーの取扱い、計量、および分散の容易さ、迅速な可溶化および制御されたpH調節による中和酸性官能基上の電荷密度の最適化、および非常に望ましい皮膜形成およびバリアー特性によって、アルカリ溶解性/膨潤性エマルジョンポリマーおよびアルカリ溶解性/膨潤性樹脂は、床の手入れおよび家庭用活性物質のための調節放出デバイスを包含する、非常に多様な用途のための最も効果的な効率的バリアー組成物になる。ASEポリマーおよびASRはどちらも、少なくとも1つの活性成分/有益な作用物質を含み、これによって、カプセル化組成物中に含まれており、かつ使用環境(例えば水性系)における化学的/物理的変化と接触した時に活性化される化学的/物理的トリガーが、有益な作用物質および活性成分の使用環境への制御された放出を実施する、カプセル化用組成物を調製、処理、および/または製造するために、本発明において有効に用いられる。

20

30

#### 【0047】

この発明のASEポリマーおよびASRは、次のモノマー成分を含む。(a)1つまたはそれ以上の酸性モノマー5~70重量%、および(b)1つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー30~95重量%である。任意にこれらのASEポリマーは、第三成分(c)1つまたはそれ以上の金属架橋剤または1つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマー0.01~5重量%を含んでいてもよい。トリガー放出のためのイオン強度、塩基強度、または希釈応答性組成物としてのポリマーの有効性は、次の要素に決定的に依存することが発見された。すなわち、(i)酸性モノマーのタイプおよび量、(ii)酸性モノマーの中和度、および(iii)非イオン性ビニルモノマーのタイプおよび量、(iv)多エチレン性不飽和モノマーのタイプおよび量、または金属およびその他の架橋剤のタイプおよび量、(v)水性系のpH、および(vi)これらの組合わせである。

40

#### 【0048】

アルカリ膨潤性/溶解性樹脂は一般に、加熱および加圧反応器(同様に連続管反応器またはモレズ(登録商標)反応器とも呼ばれる)によって調製され、これらを調製するため

50



に用いられる通常の方法は、米国特許第5, 830, 957号に記載されている。最終ASRの物理的特徴は、モノマー含量、開始剤のタイプおよび量、反応時間、および反応温度による。ASRは、モレズ（登録商標）ポリマーと呼ばれるポリマーを包含する。ASRは、1, 000~20, 000の重量平均分子量を有する。ポリマーの酸価はまた、水溶性または分散性の所望の程度に応じて様々に変えることができる。樹脂の酸価は50~300である。ASRの水溶液または分散液は、これらの樹脂と、水および少なくとも1つの塩基の溶液とを単純に混合することによって調製されてもよい。これらの反応器へのモノマー供給原料は、プロセス中(in-process)粘度を制御するために、5~15重量%の溶媒を含む。一般的に溶媒には、アルキレングリコールが含まれるが、これに限定されるわけではなく、アルキレングリコールには、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(DPM)およびジエチレングリコールモノメチルエーテル(DE)が含まれる。ASR生成物においてエステル化される溶媒もあり、残留溶媒(@50重量%)の大部分はストリッピングによって除去される。組込まれた溶媒のレベルは、水性エマルジョンとして、あるいはエマルジョン重合において安定剤として用いられる時、分散剤の機能を果たす。ASRは一般的に、アンモニア中和水溶液として供給される。ただしこれらはまた、水酸化ナトリウム中和水溶液としても調製される。その結果生じたASR分散液は、揮発性有機化合物(VOC)を含まない分散液またはエマルジョンに配合することができる。親水性および疎水性の両方のASRを調製することができる。疎水性または油溶性ASRを調製するために用いられる疎水性モノマーは、米国特許第5, 521, 266号および第5, 830, 957号に記載されている。疎水性または油溶性ASRを調製するために用いられる疎水性モノマーは、米国特許第4, 880, 842号に記載されている。

#### 【0049】

多段ASRも本発明において有効に用いられる。この場合、一部または全部中和ASRエマルジョンは、第一段階(コア段階)として用いられ、一部架橋~全部架橋ASRおよび/または実質的に異なるT<sub>g</sub>(一般的にコア段階よりも高いがそれに限定されない)を有するASRは、第二段階(シェル段階)として用いられる。「多相」ポリマーまたは樹脂とは、少なくとも1つの内部相または「コア」相、および少なくとも1つの外部相または「シェル」相を有するポリマー粒子のことを言う。これらのポリマーの相は、非相溶性である。非相溶性とは、内部相と外部相とが、当業者に知られている分析的特徴決定技術を用いて識別可能であることを言う。一般的にこのような技術には、電子顕微鏡およびこれらの相を区別または識別する染色が含まれるが、これらに限定されるわけではない。ポリマーまたは樹脂のこれらの相の形態学的形状は例えば、コア/シェル；コアを一部カプセル化しているシェル粒子を有するコア/シェル；多数のコアを有するコア/シェル；高度に架橋されたシェルを有するコア/シェル；一部または高度の残留不飽和基または化学的反応性官能基を有するコア/シェル；または相互貫入網状構造粒子とあってもよい。多段ポリマーの調製は、米国特許第3, 827, 996号；第4, 325, 856号；第4, 654, 397号；第4, 814, 373号；第4, 916, 171号；第4, 921, 898号；第5, 521, 266号、および欧州特許第EP0576128A1号に記載されている。

#### 【0050】

酸性モノマーは、必要なイオン強度および塩基強度応答性を与え、酸性モノマーの中和度は、ASEポリマーとASRとの両方における酸性基の電荷密度を最適化する上で決定的である。非イオン性ビニルモノマーは、延伸されたポリマーバックボーン構造および追加の疎水性バランスを与える。非イオン性ビニル界面活性剤モノマーは、結合界面活性剤を生じる。すべての成分は、水系のイオン強度に依存する安定性、膨潤特性、および溶解性を有する、イオン強度および塩基強度感受性ポリマーおよびバリエーション組成物の調製に寄与する。記載されている制限内において、個々のモノマーの割合は、特異的トリガー放出用途に最適な特性を達成するために変えることができる。

#### 【0051】

10

20

30

40

50

これらのASEポリマーおよびASRは、 $C_3 \sim C_8$   $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸モノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、アコニット酸、ビニルスルホン酸、およびビニルホスホン酸、アクリルオキシプロピオン酸、メタクリルオキシプロピオン酸、モノメチルマレエート、モノメチルフマレート、モノメチルイタコネート等、脂肪酸、例えばラウロール酸 (lauroleic acid)、ミリスチン酸、パルミットール酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレン酸、エリオステアリン酸、ラコン酸 (laconic acid)、ガドレイン酸、オラキドン酸、エルカ酸、クルパノドン酸 (clupanodonic acid)、およびニンシ酸 (nissinic acid)、およびこれらの組み合わせから成る群から選ばれる1つまたはそれ以上の酸性モノマーを、総モノマー含量を基準にして5~70重量%必要とする。アクリル酸 (AA)、メタクリル酸 (MAA)、またはこれらの混合物、およびオレイン酸が好ましい。AAまたはMAAとイタコン酸またはフマル酸との混合物が適切であり、クロトン酸とアコニット酸との混合物、およびこれらおよびその他のポリカルボン酸、例えばマレイン酸と $C_1 \sim C_4$  アルカノールとの半エステルも、特にアクリル酸またはメタクリル酸と組合わせて少量で用いられる場合に適切である。大部分の目的のためには、少なくとも約15重量%、最も好ましくは約5~50重量%の酸性モノマーを有することが好ましい。しかしながらポリカルボン酸モノマーおよび半エステルを、アクリル酸またはメタクリル酸の一部分の代わりに、例えば総モノマー含量を基準にして約1~15重量%用いることができる。

10

20

30

40

50

#### [0052]

安定な水性分散液および本発明のASEポリマーおよびASRに必要な望ましい疎水性：親水性比を生じるために、 $C_2 \sim C_{18}$   $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノマー、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレートを包含するアクリル酸およびメタクリル酸の $C_1 \sim C_8$  アルキルおよび $C_2 \sim C_8$  ヒドロキシアルキルエステル；スチレン、アルファメチルスチレン、ビニルチレン、 $\gamma$ -ブチルスチレン、イソブチルスチレン、およびp-クロロスチレン；ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルカプロレート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニルデン等から成る群から選ばれる1つまたはそれ以上の共重合性非イオン性モノマー約30~95重量%を必要とする。実際には、モノビニルエステル、例えばメチルアクリレート、MMA、エチルアクリレート、ブチルアクリレートが好ましい。ASR実施形態の場合、スチレンとモノビニルエステルとの混合物、ならびにモノビニルエステルの混合物が好ましい。

#### [0053]

これらのモノマーは当然ながら、酸性モノマーと共重合性でなければならない。通常、モノマーの総重量を基準にして、非イオン性ビニルモノマー約30~95重量%、好ましくは約45~95重量%が、ポリマーの調製に用いられる。

#### [0054]

酸性モノマー対非イオン性モノマーのバランスは、バリアーまたは組成物に用いられる、結果として生じるポリマーのトリガー放出応答および性能における重要な要因であることが発見された。本発明のポリマーは、バリアー組成物としての有用性を有することに加えて、カプセル化特性を有すると考えられる。

#### [0055]

任意には、これらのポリマーは、網状構造を有するポリマーを生じるために、少なくとも1つの多エチレン性不飽和モノマーを少量含む。1つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマーは、重合プロセスの間にモノマーと組合わされてもよく、あるいはモノマーの重合後に添加されてもよい。適切な例には、アリルメタクリレート (ALMA)、エチレングリコールジメタクリレート (EGDMA)、ブチレングリコールジメタクリレート (BGDMA)、ジアリルペンタエリトリート (DAP)、メチレンビスアクリルアミ

ド、ペンタエリトリトールジ、トリ、およびテトラアクリレート、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、およびこれらの組合わせが含まれる。低レベルの多エチレン性不飽和モノマーが好ましいが、その理由は、約5重量%よりも高いレベルがこのポリマーを過架橋するか、またはポリマー網状構造を生じる傾向があり、したがって本発明におけるこれらの有効性は顕著に減少するからである。多エチレン性不飽和モノマーの好ましい量は、ポリマーの総重量を基準にして0.001~5重量%、より好ましくはポリマーの総重量を基準にして0.05~1.0重量%である。

#### 【0056】

もう1つの任意モノマー成分は、より剛性な構造およびより良好な機械的性質を有するポリマーを生じるために、少量の少なくとも1つの金属および/またはアルカリ土類架橋剤を含む。1つまたはそれ以上の金属および/またはアルカリ土類架橋剤は、重合プロセスの間にモノマーと組合わされてもよく、あるいはモノマーの重合後に添加されてもよい。適切な金属および/またはアルカリ土類架橋剤には、例えばカルシウム、マグネシウム、およびバリウムのアルカリ土類イオン、鉄、銅、および亜鉛の遷移金属イオンが含まれる。その他の適切な例、例えばアルミニウムイオンは、米国特許第5,319,018号に記載されている。金属および/またはアルカリ土類架橋剤の好ましい量は、ポリマーの総重量を基準にして0.01~5重量%、より好ましくはポリマーの総重量を基準にして0.05~5重量%である。

#### 【0057】

別個の実施形態において、比較的高いイオン強度において水性系中に安定かつ不溶であり、かつ分散、分解、溶解、不安定化、変性、膨潤、軟化、融解、広がり、流動、およびこれらの組合わせから選ばれる1つまたはそれ以上の化学的/物理的応答を示す、水性系と接触している1つまたはそれ以上の高分子電解質を含むトリガー応答組成物であって、この組成物の化学的/物理的応答が、1つまたはそれ以上のイオン強度変化、希釈、または水性系中の塩基の濃度における1つまたはそれ以上の変化の時にトリガーされる組成物が提供される。この好ましいポリマーは、(a)1つまたはそれ以上の酸性モノマー15~70重量%；(b)1つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー15~80重量%；および任意に(c)1つまたはそれ以上の金属架橋剤0~5重量%を含んでいる、1つまたはそれ以上のアルカリ溶解性/膨潤性エマルジョンポリマーを含むASEエマルジョンポリマーである。

#### 【0058】

もう1つの別個の実施形態において、比較的高いイオン強度において水性系中に安定かつ不溶であり、かつ分散、分解、溶解、不安定化、変形、膨潤、軟化、融解、広がり、流動、およびこれらの組合わせから選ばれる1つまたはそれ以上の化学的/物理的応答を示す、水性系と接触している1つまたはそれ以上の高分子電解質を含むトリガー応答組成物であって、この組成物の化学的/物理的応答が、1つまたはそれ以上のイオン強度変化、希釈、または水性系中の塩基の濃度における1つまたはそれ以上の変化の時にトリガーされる組成物が提供される。この高分子電解質は、(a)1つまたはそれ以上の酸性モノマー15~70重量%；(b)1つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー15~80重量%；および任意に(c)1つまたはそれ以上の多エチレン性不飽和モノマーまたは架橋剤0~5重量%を含む1つまたはそれ以上のモレズ（登録商標）ポリマーである。適切なモレズ（登録商標）ポリマーおよびこれらを調製するために用いられる通常の方法は、米国特許第5,830,957号に記載されている。

#### 【0059】

ASEエマルジョンポリマーを用いる別個の実施形態において、この組成物は、52.5重量%メチルメタクリレート(MMA)、29.5重量%ブチルメタクリレート(BA)、18重量%メタクリレート(MAA)、および1.5重量%3-メルカプトプロピオン酸(3-MPA)の高分子電解質である。この高分子電解質は、2.5Mまたはそれ以上のNaOHの水溶液中で安定であり、NaOHの濃度を1.0Mまたはそれ以下に低下

10

20

30

40

50

させることによって、膨潤／溶解／分散がトリガーされる。

#### 【0060】

A S Eエマルジョンポリマーを用いるもう1つの別個の関連実施形態において、この組成物は、33重量%スチレン (S t y)、355重量%ブチルアクリレート (B A)、18重量%メチルメタクリレート (M M A)、および25重量%メタクリル酸 (M A A)の高分子電解質である。この高分子電解質は、1.0 Mまたはそれ以上のNaOHの水溶液中で安定であり、NaOHの濃度を1.0 Mまたはそれ以下に低下させることによって、膨潤／溶解／分散がトリガーされる。

#### 【0061】

これらのA S EおよびH A S Eポリマーは、遊離基生成開始剤を、通常これらのモノマーの重量を基準にして0.01%~3%の量で用いて、約5.0よりも低い酸性pHでの通常のエマルジョン重合によって、前記モノマーから調製されるのが都合がよい。この遊離基生成開始剤は都合よくは、過酸化化合物、特に無機過硫酸塩化合物、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム；過酸化物、例えば過酸化水素；有機ヒドロペルオキシド、例えばクメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド；有機ペルオキシド、例えばベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、過酢酸、および過安息香酸（時には水溶性還元剤、例えば第一鉄化合物、または亜硫酸水素ナトリウムによって活性化されている）；ならびにその他の遊離基生成物質、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリルである。

#### 【0062】

この発明のA S Eポリマーの調製方法は、エマルジョン重合条件下において遊離基熱開始剤またはレドックス開始剤系を含む。この新規方法に適したモノマーには、単純な方法で遊離基重合に付することができ疎水性および親水性モノエチレン性不飽和モノマーが含まれる。「親水性」とは、米国特許第4,880,842号に記載されているような、エマルジョン重合条件下に高い水溶性を有するモノエチレン性不飽和モノマーのことを言う。「疎水性」とは、米国特許第5,521,266号に記載されているような、エマルジョン重合条件下に低い水溶性を有するモノエチレン性不飽和モノマーのことを言う。

#### 【0063】

これらのA S Eポリマーは、遊離基生成開始剤を、通常これらのモノマーの重量を基準にして0.01%~3%の量で用いて、約5.0よりも低い酸性pHでの通常のエマルジョン重合によって、前記モノマーから調製されるのが都合がよい。アルカリ膨潤性／溶解性樹脂は一般的に、加熱および加圧反応器（同様に連続流管反応器またはモレズ（登録商標）反応器とも呼ばれる）によって、一般的に300℃未満の温度で、一般的に200 p s i (k P a)で調製され、これらを調製するために用いられる通常の方法は、米国特許第5,830,957号に記載されている。最終A S Rの物理的特徴は、モノマー含量、開始剤のタイプおよび量、反応時間、および反応温度による。

#### 【0064】

熱開始剤を包含する遊離基生成開始剤は、H A S E、A S Eポリマー、およびA S Rの調製に便利に用いられる。適切な熱開始剤には、例えば過酸化水素、ペルオキシ酸塩、ペルオキシ二硫酸およびその塩、ペルオキシエステル塩、アンモニウムおよびアルカリ金属ペルオキシド塩、過ホウ酸塩および過硫酸塩、過酸化ジベンゾイル、過酸化*t*-ブチル、過酸化ラウリル、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）（A I B N）、アルキルヒドロペルオキシド、例えば第三ブチルヒドロペルオキシド、第三アミルヒドロペルオキシド、ピネンヒドロペルオキシドおよびクミルヒドロペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシジバレート、およびこれらの組み合わせが含まれる。

#### 【0065】

レドックス開始剤系の適切な酸化剤には、水溶性酸化化合物、例えば過酸化水素、ペルオキシ酸塩、ペルオキシ二硫酸およびその塩、ペルオキシエステル塩、アンモニウムおよびアルカリ金属ペルオキシド塩、過ホウ酸塩、および過硫酸塩が含まれる。レドックス開

10

20

30

40

50

始剤系の適切な酸化剤にはまた、水不溶性酸化化合物、例えば過酸化ジベンゾイル、過酸化  $t$ -ブチル、過酸化ラウリル、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (AIBN)、アルキルヒドロペルオキシド、例えば第三ブチルヒドロペルオキシド、第三アミルヒドロペルオキシド、ピネンヒドロペルオキシドおよびクミルヒドロペルオキシド、 $t$ -ブチルペルオキシネオデカノエート、および  $t$ -ブチルペルオキシビバレートが含まれる。遊離基形成とともに酸素を供与するが、過酸化物ではない化合物、例えばアルカリ金属塩素酸塩および過塩素酸塩、遷移金属酸化化合物、例えばカリウムペルマンガネート、二酸化マンガン、および酸化鉛、および有機化合物、例えばヨードベンゼンは、本発明にしたがって酸化剤として有効に用いることができる。「水不溶性」酸化剤という用語は、25℃において水中に2.0重量%未満の水溶性を有する酸化性化合物を意味する。過酸化物、ヒドロペルオキシド、およびこれらの混合物が好ましく、第三ブチルヒドロペルオキシドが最も好ましい。酸化剤の典型的なレベルは、用いられるモノマーの重量を基準にして、0.01重量%~3.0重量%、好ましくは0.02重量%~1.0重量%、より好ましくは0.05重量%~0.5重量%である。

#### 【0066】

レドックス開始剤系の適切な還元剤には、還元性化合物、例えば低酸化状態を有する硫黄化合物、例えば亜硫酸塩、亜硫酸水素、アルカリ金属亜硫酸水素塩、亜硫酸水素塩のケトン付加物、例えばアセトン亜硫酸水素塩、アルカリ金属二亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩およびその塩、チオスルフェート、ホルムアルデヒドスルホキシレートおよびその塩、還元性窒素化合物、例えばヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミンヒドロスルフェート、およびヒドロキシルアミンモニウム塩、ポリアミン、および還元糖、例えばソルボース、フルクトース、グルコース、ラクトース、およびこれらの誘導体、エンジオール、例えばアスコルビン酸およびイソアスコルビン酸、スルフィン酸、ヒドロキシルアルキルスルフィン酸、例えばヒドロキシメチルスルフィン酸、および2-ヒドロキシ-2-スルフィン酢酸およびその塩、ホルマジンスルフィン酸およびその塩、アルキルスルフィン酸、例えばプロピルスルフィン酸、およびイソプロピルスルフィン酸、アリールスルフィン酸、例えばフェニルスルフィン酸が含まれる。「塩」という用語には、例えばナトリウム、カリウム、アンモニウム、および亜鉛イオンが含まれる。SSFとしても知られているナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートが好ましい。還元剤の典型的なレベルは、用いられるモノマーの重量を基準にして、0.01重量%~3.0重量%、好ましくは0.01重量%~0.5重量%、より好ましくは0.025重量%~0.25重量%である。

#### 【0067】

レドックス開始剤系の金属助触媒錯体には、塩およびキレートリガンドの形態にある水溶性触媒金属化合物が含まれる。適切な金属化合物には、金属塩、例えば鉄(II、III)塩、例えば硫酸鉄、硝酸鉄、酢酸鉄、および塩化鉄、コバルト(II)塩、銅(I、II)塩、クロム(II)塩、マンガン塩、ニッケル(II)塩、バナジウム塩、例えば塩化バナジウム(III)、硫酸バナジウム(IV)、および塩化バナジウム(V)、モリブデン塩、ロジウム塩、およびセリウム(IV)塩が含まれる。金属化合物は、水和金属塩の形態にあるのが好ましい。本発明にしたがって用いられる触媒金属塩の一般的レベルは、0.01ppm~25ppmである。2つまたはそれ以上の触媒金属塩の混合物も、本発明にしたがって有効に用いることができる。

#### 【0068】

レドックス開始剤系におけるレドックスサイクルを促進する金属錯体は、溶解性でなければならだけでなく、適切な酸化および還元潜在能力も有していなければならない。一般的に言えばこの酸化剤は、金属助触媒錯体の低酸化状態を酸化しうるものでなければならない(例えばFe(II)>Fe(III))、逆にこの還元剤は、金属助触媒の高酸化状態を還元しうるものでなければならない(例えばFe(III)>Fe(II))。2つまたはそれ以上のエチレン性不飽和モノマーからの水性エマルジョンポリマーの調製のためにレドックス開始剤系において有効に用いられる特定の酸化剤および還元剤の選択は、金属塩のレドックス潜在能力に依存する。さらに酸化剤対還元剤の比は、用いられる

10

20

30

40

50

金属塩のレドックス潜在能力に応じて、 $0.1:1.0 \sim 1.0:0.1$ である。1つまたはそれ以上のエチレン性不飽和モノマーから調製される水性ポリマー分散液中のモノマーレベルの効率的な減少のために、溶解性金属塩と組合わせて用いられるキレートリガンドは、金属塩への配位に有効な6個以下の基を有する多座配位アミノカルボキシレートリガンドであることが好ましい。

【0069】

酸化剤および還元剤は一般的に、別々のストリームにおいて、または単一ショットとして、好ましくはモノマー混合物と同時に反応混合物に添加される。反応温度は、この反応の経過全体において $100^{\circ}\text{C}$ よりも低い温度に維持される。好ましくは反応温度は、 $30^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60^{\circ}\text{C}$ 以下である。モノマー混合物は、ストレートで、または水中エマルジョンとして添加されてもよい。モノマー混合物は1つまたはそれ以上の添加として、あるいは反応時間にわたって連続的に、直線的に、あるいはそうでなく、またはこれらの組合わせとして添加されてもよい。レドックス開始剤系のタイプおよび量は、エマルジョン重合の様々な段階において同一または異なってもよい。

【0070】

任意には、連鎖移動剤および追加の乳化剤を用いることができる。代表的な連鎖移動剤は、四塩化炭素、プロモホルム、プロモトリクロメタン、長鎖アルキルメルカプタン、およびチオエステル、例えばn-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、テトラデシルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン、ブチルチオグリコレート、イソオクチルチオグリコレート、およびドデシルチオグリコレートである。これらの連鎖移動剤は、重合性モノマー100部あたり約10部までの量で用いられる。

【0071】

多くの場合、少なくとも1つのアニオン性乳化剤が、重合充填物中に含まれており、既知の非イオン性乳化剤の1つまたはそれ以上が存在してもよい。アニオン性乳化剤の例は、アルカリ金属アルキルアールスルホネート、アルカリ金属アルキルスルフェート、およびスルホ化アルキルエステルである。これらのよく知られている乳化剤の特定例は、ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、ナトリウムジ第二ブチルナフタレンスルホネート、ナトリウムラウリルスルフェート、二ナトリウムドデシルジフェニルエーテルジスルホネート、二ナトリウムn-オクタデシルスルホスクシナメート、およびナトリウムジオクチルスルホスクシネートである。

【0072】

任意には、エマルジョン重合技術においてよく知られているその他の成分、例えばキレート化剤、緩衝剤、無機塩、およびpH調節剤が含まれていてもよい。

【0073】

5.0よりも低い酸性pHにおける重合によって、過度の粘度および凝固物形成の問題を伴うことなく、比較的高い固体含量を有する水性コロイド分散液の直接調製が可能になる。重合は、通常の方法で、パッチ式に、段階的に、あるいは連続的に、モノマーのパッチおよび/または連続添加を伴って実施される。

【0074】

特定の用途のために望まれる特性のバランスを有する生成物を生じるために、必要とされるモノマーは、そのような割合で共重合することができ、その結果生じたエマルジョンポリマーは、物理的にブレンドされる。したがってこれらのモノマーおよびこれらの割合を変換することによって、特定のトリガー応答用途のために最適な特性を有するエマルジョンポリマーを設計することができる。

【0075】

実際には、総モノマーを基準にして約15～60重量%、好ましくは約20～40重量%の1つまたはそれ以上の酸性モノマー、約15～80重量%、好ましくは約40～70重量%の1つまたはそれ以上の非イオン性ビニルモノマー、および約1～30重量%、好ましくは約2～20重量%の1つまたはそれ以上の非イオン性ビニル界面活性剤エステル

10

20

30

40

50

モノマーを共重合することが通常望ましい。特に効果的な液体エマルジョンポリマー・高分子電解質は、全部で約20～50重量%のアクリル酸およびメタクリル酸、約40～70重量%のエチルアクリレート、および約2～12重量%の、 $C_{12} \sim C_{24}$ アルコキシポリ(エチレンオキシ)エチルアルコールのメタクリルエステルの共重合によって得られる。

#### 【0076】

疎水的に変性されたPELの合成は、本発明において有効に用いられる。疎水性基を組み込んでいる水溶性／分散性／膨潤性ポリマーは、様々な疎水性相互作用、例えば非イオン性ビニル界面活性剤モノマー単位によって、凝集および自己組織化が可能である。これらが等方的に溶解性なままであるならば、このようなPELは、均一に溶解されたPELと、例えば単層と小胞を含む広範囲に自己組織化されているが相分離された系との間の中間体を有する。ポリマーバックボーンによって結合されている多数の非イオン性ビニル界面活性剤部分を有するPELは、ミセル形成性高分子であり、本発明におけるトリガー応答組成物、バリアー物質、およびデバイスとしての有用性を有する。このような「ミセル」PELまたは「ポリソープ」は、P. Anton, P. Koeberle, およびA. Laschewskyによって、定期刊行物「高分子化学(Makromolekulare Chemie)」、1994, pp 1ff, 1993に詳細に記載されている。疎水的に変性されたPELの合成は、例えば次のものを包含する合成経路を進行させることができる。すなわち例えば、親水性ポリマーと1つまたはそれ以上の疎水性化合物または非イオン性ビニルモノマー単位との反応によるか、あるいは疎水性ポリマーから出発して、親水性部分を導入することによる予め形成された高分子の改質、1つまたはそれ以上の親水性および疎水性エチレン性不飽和モノマー単位の共重合、およびエチレン性不飽和基(非イオン性ビニル界面活性剤モノマー単位)を含む非イオン性界面活性剤の重合であり、これによって化学的に最もよく規定された構造を有するPELが得られる。適切な親水性および疎水性ポリマーは、米国特許第5,521,266号に記載されている。ポリマーと界面活性剤構造との組み合わせの結果、変性することができるいくつかの構造的構成を生じる。これには例えば、ポリマー側鎖の長さおよび枝分かれ、イオン「頭」基の性質、疎水性「尾」基の性質、PELバックボーンの化学構造および高分子構造、および柔軟性スパーサー基、例えばPEO単位の組み込みが含まれる。

#### 【0077】

本発明において有用性を有する、アルカリ溶解性／膨潤性ポリマーに関連する有用な組成物には、ポリ(酸性)ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩が含まれる。これには例えば、ポリカルボン酸およびこれらの塩、ポリアクリレート塩、HASSE、ASSE、ASR、モレズ(登録商標)ポリマー、およびこれらの塩が含まれる。適切な例には、モレズ(登録商標)ポリマーおよび塩、これらの組み合わせが含まれる。このようなポリマーの適切な例は、米国特許第4,095,035号；第4,175,975号；第4,189,383号；第4,267,091号；第4,331,572号；および第5,830,597号に記載されている。その他のポリカルボン酸ポリマーの適切な例にはまた、ポリ(藤酸)、ポリ(メタ)アクリル酸)、ポリ(ビニルスルホン酸)、ポリ(スルホン酸)、ポリ(硫酸)、ポリ(リン酸)、ポリ(ホスホン酸)、ポリ(ビニルホスホン酸)、ポリ(マレイン酸)、ポリ(ペーティング酸)、ポリ(グルタル酸)、ポリ(フマル酸)、ポリ(乳酸)、ポリ(イタコン酸)、ポリ(クロトン酸)、およびポリ(D, L-グルタミン酸)も含まれる。この種類のPELはまた、アニオン性PELとも呼ばれる。

#### 【0078】

アニオン性、カチオン性、両性PEL組成物、およびこれらの物理的ブレンドまたはこれらの組み合わせは、トリガー応答組成物、1つまたはそれ以上の有益な作用物質／活性成分をカプセル化し、および／または取囲み、および／またはこれとともにマトリックスを形成するためのバリアー物質、および1つまたはそれ以上の有益な作用物質／活性成分を使用環境に送達するためのデバイスとしての、本発明による有用性を有する。使用環境には例えば、液体媒質、水性系、非水性系、自由に流れる固体系、衣類洗濯系、洗浄系、ヒ

トおよび動物の皮膚、植物が含まれる。PEL合成は、トリガー特性を向上させるため、トリガー特異性を向上させるため、ならびに様々なトリガー応答用途および実施形態におけるこれらのポリマーの活性を向上させるよう最適化される。一般的な例には、アルカリ膨潤性/溶解性ポリマー、ポリ(D, L-アスパラギン)酸、ポリ(アミノ酸)ポリマー、および天然および化学的に変性されたPELが含まれ、これらは、PELおよびPELプロセスの両方の向上した生態学および環境の適合性/生物分解性を組込んでいる。本発明者は、十分に規定された化学的/物理的トリガー、および十分に規定された高分子構造を含んでいるトリガー応答PELを提供している。

#### 【0079】

エマルジョンポリマーを含む酸溶解性/膨潤性ポリマー、エマルジョンポリマーを含む疎水的に変性された酸溶解性/膨潤性ポリマー、ポリ(酸性)ホモポリマー、コポリマーおよびこれらの塩；ポリ(塩基性)ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；エマルジョンポリマーを含む両性ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；ポリ(アミノ)酸ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；アニオン性、カチオン性、および両性多糖類ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；化学的に変性されたアニオン性、カチオン性、および両性多糖類誘導体；アニオン性、カチオン性、および両性ポリペプチドホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；化学的に変性されたアニオン性、カチオン性、および両性ポリペプチド誘導体、化学的に変性された自然発生ポリペプチド、化学的に変性された核酸、合成核酸、化学的に変性された酵素、化学的に変性されたタンパク質、ゼラチンおよび化学的に変性されたゼラチン、リグノスルホン酸ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；イオネンホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；アニオン性、カチオン性、および両性ポリエステルホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；合成および自然発生の両方の化学的に変性されたポリエステル誘導体；アニオン性、カチオン性、および両性ポリウレタンホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；合成および自然発生の両方の化学的に変性されたポリウレタン誘導体；列挙されているPELのコポリマーの組み合わせ、列挙されているPELポリマーの物理的ブレンド、カチオン性、アニオン性、および両性成分がその上にグラフトされているPELポリマーの合成調製方法は、H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Koetz, B. Phillip, Ch. Seidel, およびD. Stscherbinaによる「高分子電解質(Polyelectrolytes)」、1~3章、Hanser；ミュンヘン、1994年；「水性媒質中のポリマー(Polymers in Aqueous Media)」、J. E. Glass Ed., ACS:ワシントン、第7章、1989年における、R. Y. Lochhead, J. A. Davidson, およびG. M. Thomasによる「ポリ(アクリル酸)増粘剤(Poly(acrylic acid) Thickeners)」；および「水性媒質中のポリマー(Polymers in Aqueous Media)」、J. E. Glass Ed., ACS:ワシントン、第25章、1989年における、G. D. Shayによる「アルカリ膨潤性およびアルカリ溶解性増粘剤技術(Alkali-Swellable and Alkali-Soluble Thickener Technology)」に記載されている。

#### 【0080】

関連PELは、カチオン性ポリマーおよび疎水的に変性されたカチオン性ポリマーである。カチオン性PELには例えば、エマルジョンポリマーを含む酸溶解性/膨潤性ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩；エマルジョンポリマーを含む疎水的に変性された酸溶解性/膨潤性ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩が含まれる。同様に、非中和、一部中和、および完全中和PEL、ならびに非四級化、一部四級化、および完全四級化PELも包含される。カチオン性PELの適切な例には、アミンホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩、四級化アミンポリマー、コポリマー、およびこれらの塩、ポリ(アミノ)アクリレートおよびこれらの塩、ポリ(アミド)アミンおよびこれらの塩、四級化ポリ(アミド)アミン、ポリ(アクリレート)アミンおよびこれらの塩、ポリ(アミノ)アクリレートエステルおよびこれらの塩、ポリアクリルアミド、ポリ(アミノ)

10

20

30

40

50



アクリルアミドおよびこれらの塩、四級化ポリ(アミノ)アクリルアミド、ポリ(アミノ)ウレタンおよびこれらの塩、四級化ポリ(アミノ)ウレタン、ポリ(アミノ)エステル、四級化ポリ(アミノ)エステル、ポリ(アクリレート)ホスホネート、ホスホノ末端基ポリアクリレート、ポリ(ホスホノ)アクリレート、ポリ(スルホネート)アクリレートおよびこれらの塩、ポリマーアンモニウム塩、ポリ(スルホニウム)塩、ポリ(ホスホニウム)塩、四級化ポリ(アミノ)アルキルアクリレート、酸溶解性およびカチオン性PELのコポリマー、列挙されているPELとこれらのカチオン性PEL塩との物理的ブレンドが含まれる。酸溶解性およびカチオン性PELは、通常の溶液、懸濁液、およびエマルジョン重合によって調製される。塩基性基、例えばアミノ基およびカチオン部分、例えば第四アンモニウムおよびホスホニウム基は、グラフト重合によって調製することができる。酸溶解性／膨潤性および／またはカチオン性PELホモポリマーおよびコポリマーのブレンドも、有効に用いられる。酸溶解性／膨潤性および／またはカチオン性PELのブロック、交互、およびランダムコポリマーも、本発明において有効に用いられる。重合条件、例えばASEおよびHASEポリマーについて上で開示され、かつ上記されているような開始剤、温度、イオン性および非イオン性モノマーのタイプおよび種類が、有効に用いられる。

#### 【0081】

イオン化およびイオン性窒素原子をポリマーバックボーンに含むPELを含んでいるポリマー第四アンモニウムは、本発明において有用である。これらは、この技術においてイオネンと呼ばれ、酸溶解性およびカチオン性PELが得られる。

#### 【0082】

同様に有用性を有するカチオン性PELは、ポリアクリルアミドの化学的に変性されたから、次のものを包含する下記の反応によって調製される。すなわち例えば、ホルムアルデヒドおよびアルキルアミンとポリアクリルアミドとの塩基触媒マンニッヒ反応、第三アミン側基を有するアミノ置換PELを生じる、ポリアクリルアミドと第一および第三官能基を含むアミンとの反応、および結果としてポリビニルアミノPELを生じる、例えば塩基性次亜塩素酸塩を用いるポリアクリルアミドへのホフマン反応である。前者の反応は結果として、アミン官能基のその後の四級化によって安定PELを生じる。ポリアクリロニトリルは、同様な方法で有効に化学的に変性される。

#### 【0083】

酸溶解性およびカチオン性PELは、 $C_3 \sim C_8$   $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和アミノモノマー、例えばN-アルキル(アミノ)アクリレート、N-アルキル(アミノ)メタクリル酸、N, N-ジアルキル(アミノ)アクリレートおよびメタクリレート、(アミノ)アクリルアミドおよびメタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(ビニル)アミノスルホネートおよびビニルホスホネート、N-置換(アンモニウム)アクリレートおよび(アンモニウム)アルキルアクリレート、(ホスホニウム)アクリレート、末端置換ホスホニウムアクリレートおよびこれらの組合わせから成る群から選ばれる1つまたはそれ以上の塩基性およびカチオン性モノマーを、総モノマー含量を基準にして15〜70重量%必要とする。その他の適切な酸溶解性およびカチオン性モノマーには、例えばジアルリジメチルアンモニウムハロゲン化物(例えば塩化物は、DADMCと呼ばれる)、ジメチルアミノエチルアクリレートおよびメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノメタクリルアミド、アクリオキシエチルトリメチルアンモニウムハロゲン化物、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムハロゲン化物、3-メタクリルオキシ(2-ヒドロキシ)プロピルトリメチルアンモニウムハロゲン化物、および(3-アクリルアミド-3-メチル)ブチルトリメチルアンモニウムハロゲン化物、およびこれらの組合わせが含まれる。これらおよびその他の多エチレン性不飽和アミンおよびマレイン酸を有するポリビニルアミンと $C_1 \sim C_4$  アルカノールとの半エステルも好ましい。大部分の目的のためには、少なくとも約15重量%、最も好ましくは約20〜50重量%の塩基性およびカチオン性モノマーを有することが好ましい。酸溶解性／膨潤性エマルジョンポリマー、疎水的に変性された酸溶解性／膨潤性エマルジョンポリマーは、通常の酸および

10

20

30

40

50

アルキル化反応を用いて、カチオン性および疎水的に変性された P E L に転化することができる。A A および M A A に由来するカチオン性第四アンモニウムモノマーおよびこれらのホモポリマー、ならびにアクリルアミドとのこれらのコポリマーは、マニホールド用途におけるこれらの有用性によって有用である。モノマー N-置換アクリルアミドは、N-アルキルアミノアクリレートよりも高価であるが、前者は、モノマー単位のより高い反応性およびモノマーおよび P E L の両方の比較的增加した加水分解安定性を包含するいくつかの利点および有用性を提供する。カチオン性モノマー、例えば D A D M A C と、例えばアクリロニトリル、メチルステアリルジアルキルアンモニウム塩化物、ビニルアセテート、スチレン、アルキルアクリレート、A A、M A A、および無水マレイン酸を包含する 1 つまたはそれ以上のエチレン性不飽和モノマーとのコポリマーは、本発明において有効に用いられる。ポリ(D, L-リーシン)、およびポリ(アミノ酸)を包含する適切なポリ(アミン)もまた、本発明において有効に用いられる。アクリルアミドと D A D M A C とのコポリマーも有用である。

10

#### 【0084】

カチオン性ビニルモノマーと非イオン性モノマーとの共重合化は、P E L に、可変電荷密度、電荷強度、および中和度を有効に備えさせる。電荷密度は、当初モノマー混合物または供給原料において、様々な量の両方のモノマーの反応によって最適化することができる。様々な電荷強度を有する P E L は、アルキル(アミノ)および上記のような A A および M A A の第四アンモニウム誘導体を用いて得ることができる。懸垂芳香核を含むポリマーカチオン性 P E L は、本発明において有用であり、例えばアルキルアミノスチレン、(p-ビニル(ベンジル)トリアルキルアンモニウムハロゲン化物)、ビニルピリジン、ビニルピリジニウムハロゲン化物、ピロリドン、およびビニルピロリジニウムハロゲン化物を包含するビニルモノマーの重合によって得られる。水溶液中の重合は、ポリマーおよびエマルジョン安定性を確保するために低い pH を必要とする。この場合、カチオン性 P E L における電荷の性質は、制御された部分イオン化によってかなり変化する。塩基性ビニルヘテロ環式モノマーも、有効に用いられる。これには例えば、ビニルイミダゾール、ビニルイミダゾリニウム、ビニルベリジン、およびビニルベリジニウムハロゲン化物が含まれる。

20

#### 【0085】

本発明において有用な、酸溶解性/膨潤性ポリマーに関連する有用な組成物は、塩基性ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩である。適切な例には、ポリアミンおよびポリ(アミノ)アクリレートのアンモニウムおよび第四アンモニウム塩、ポリアミンおよびポリ(アミノ)アクリレートのアルキルアンモニウム塩、ポリアミンおよびポリ(アミノ)アクリレートのホスホニウム塩、ポリアミンおよびポリ(アミノ)アクリレートのスルホニウム塩、およびこれらの組合わせが含まれる。

30

#### 【0086】

両性 P E L は、遊離基重合によって有効に調製される。アニオン性およびカチオン性の両方の電荷の存在は、これらの P E L の溶液状態および固体状態特性に対して別個の(d i s t i n c t)作用を有する。両性 P E L の流体力学容積は、例えば pH、電荷密度、塩濃度、イオン強度、添加された塩のタイプおよび濃度、およびこれらの組合わせを包含する水性系パラメーターによって得られる。低分子量 P E L の不存在下、多数の P E L は水性媒質中に可溶でないが、ヒドロゲルとして存在する。このような作用の範囲は、成長しつつある P E L ポリマー鎖中に 1 つまたはそれ以上の非イオン性モノマーを組込むことによって変えることができる。本発明者らは、この重合プロセスが、水性系におけるこのようなパラメーターによって影響されることを発見した。遊離基重合による両性 P E L の合成には、例えば酸性および塩基性エチレン性不飽和モノマー単位、例えば A A およびアルキル(アミノ)アクリレートを含む酸性および塩基性モノマー単位の共重合が含まれる。イオン強度および pH の変動の結果として、例えば非イオン化 A A およびカルボキレートイオンとのイオン性モノマー単位の反応性の変化を生じる。従来の 2 成分コポリマーは、このような例には適用可能でない。溶液、懸濁、またはエマルジョンにおける両性イ

40

50

オン対モノマーの重合も、本発明において有用である。このような両性モノマーには例えば、ビニルアニオン性モノマーが含まれ、これらはビニルカチオン性モノマー単位に対してイオン（カウンターイオン）である。非重合性イオンは存在しない。このモノマー対は、単離され、特徴決定される。このようなイオン対の重合は、J. C. Salmone, C. C. Tsai, A. C. Watterson, および A. P. Olson によって、「重合性アミンおよびアンモニウム塩 (Polymeric Amines and Ammonium Salts)」、Ed.: E. Goethals, Pergamon Press: ニューヨーク, pp. 105 ff, 1980 において、2つの個別重合性エチレン性不飽和基を組んでいるモノマーのホモ重合として記載されている。その結果生じた P E L パルクは、ポリマー鎖に沿って懸垂する等モル量のカチオン性およびアニオン性電荷を含んでいる。この P E L 上の電荷の分布はランダムであるが、それは、組込まれた重合モノマーが交互的ではないからであり、さらにはすべての個々のポリマー鎖が必ずしも等量のカチオン性およびアニオン性モノマー単位を含んでいないからである。任意に、1つまたはそれ以上の非イオン性モノマー単位とのイオン対モノマー (commoner) の三元重合によって、イオン相互作用の存在によって向上した剛性を有する両性 P E L イオンマーが得られる。多分散性および分子量は、分子間凝集度に影響を与える溶媒に依存する。同様に、両性 P E L の合成には、スルホベタインおよびカルボベタインモノマー単位の重合が有用である。その結果生じた P E L は、イオン電荷の十分に規定された配列を有する。このような P E L 中の双性イオンは、より幅広い範囲のイオン強度および pH にわたってそれらのジ-イオン形態に留まる。各モノマー単位は、同じ側基上にアニオン性およびカチオン性の両方の部位を含み、水性系中において容易に重合可能である。このような P E L は、カチオン性およびアニオン性電荷の分子間および分子内イオン相互作用によって証明されるように、ヒドロゲル性を示す傾向がある。単純塩の添加は、P E L の水溶性/分散性を促進する。ほかの P E L の挙動に対して、ポリマー双性イオンの水性系の粘度は、塩濃度の増加とともに増加する。

#### 【0087】

両性 P E L は、本発明において有効に用いられる。適切な例は、ポリ(アミノ)酸、例えばポリ(D, L-アスパラギン酸)、ポリ(グリシン)、および(D, L-フェニルアラニン)である。このようなポリ(アミノ)酸の有用な調製方法は、ホモポリマーおよびコポリマーの化学的に変性されたであり、これには例えば、無水マレイン酸と過剰ジアミンとの交互コポリマーのアミノリシス、アミンとカルボン酸を含む通常のポリ両性 P E L の供給、環重合によって容易に調製することができる、環中にアミド結合を含む環状ポリマーの加水分解であって、結果としてポリ両性 P E L を生じるもの、および予め形成されたポリマー上の Curtius-, Lossen-, Hofmann-型転位の間の隣接官能基の相互作用であって、例えばポリアクリロニトリルの Hofmann 分解を例とする規則的交互配列の両性 P E L を生じ、AA とビニルアミンとのランダムコポリマーへの単純な経路を提供するものが含まれる。さらには例えば、ポリアクリロニトリルとジアンジアミド、ならびにヒドロキシルアミンとの反応によって、両性 P E L が得られる。これらは、酸性または塩基性媒質および高イオン強度または低イオン強度媒質中のみ溶解性/分散性である。pH 3~9 において、これらは水性系中に不溶であり、沈降フロックを形成する。このような P E L は、例えばフロック生成剤、活性成分のための金属イオン封鎖剤、有益な作用物質のカプセル化、および不動化剤としての有用性を有する。

#### 【0088】

両性 P E L を調製するために本発明において有効に用いられる有用な酸性、塩基性、カチオン性、およびアニオン性モノマーは、上に記載されている。さらには、このような P E L コポリマーを調節するのに適したモノマーには例えば、MA およびマレイン酸 (maleamic acid) を有するアリルおよびジアリルアミノモノマーが含まれる。このような P E L は規則的交互構造を有する。このようなモノマーの反応混合物の pH は、その結果生じる P E L のそれぞれの等電点に対応する値を有する。

#### 【0089】

10

20

30

40

合成および天然 P E L のどちらも、本発明において有効に用いられる。このような P E L を調製するのに適した天然ポリマーには、例えば多糖類、多糖誘導体、タンパク質、核酸、およびリグニンが含まれる。出発天然ポリマーおよび意図された P E L 高分子構造に応じて、P E L は、このような生物ポリマー（「バイオポリマー」）から、例えば次のものを包含する合成方法によって得られる。例えば、通常の抽出および沈殿技術による天然生成物の部分（モノマー単位モチーフ）からの予め形成された P E L の単離、予め形成されたイオンゲン基を放出するため、および／または溶解性／膨潤性／分散性 P E L を得るための天然生成物を分解するための、抽出と化学的に変性されたとの組み合わせによる単離、および単離された非イオン性ポリマーのアニオン性、カチオン性、または両性 P E L への誘導体化である。

10

#### 【0090】

両性天然 P E L の適切な例には例えば、それぞれヘテロ環式弱塩基が炭水化物単位に接している、リン酸とデオキシリボース単位とから構成されている一体型のポリエステルが含まれる。これはまた核酸とも呼ばれる。水性系中で、これらの核酸は通常、1つの比較的強い酸官能基を有するリン酸への対イオンとして作用する  $\text{Na}^+$  イオンを有するアニオン性 P E L として挙動する。核酸 P E L 高分子構造の変動性には例えば、バイオポリマーバックボーンの糖部分に接着した、ヘテロ環式弱 N-塩基アデニン、グアニン、チミン、シトシン、システイン、およびウラルシルのタイプおよび配列の選択、糖単位、すなわちリボ核酸 (R N A) の場合のリンボース、デオキシリボ核酸 (D N A) の場合のデオキシリボースの選択、および糖部分への接着ヘテロ環式塩基から生じる水素結合 (H-結合) によ

20

#### 【0091】

核酸に関連してテイコ酸もあり、これらも包含される。テイコ酸は、それぞれリン酸単位とグリセロールとから構成されている線状ポリエステルであり、リビトール単位がジオールとして反応し、様々な糖および側基としてのアミド酸成分を含む。これらの水溶性／膨潤性／分散性 P E L のアニオン性は、核酸に類似した、エステル結合には含まれていないリン酸単位の遊離酸官能基から結果として生じる。テイコ酸は、例えば *Lactobacillus cerabiosus* を含む多様な微生物中に見られ、通常の技術によってこれらから単離することができる。

#### 【0092】

本発明において有効に用いられるその他の適切な天然 P E L は、ポリペプチドおよびタンパク質ベースの P E L ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩、および天然ポリペプチドおよびタンパク質の化学的に変性された誘導体である。このようなバイオポリマーのモノマー単位は、一般式  $\text{RCHNH}_2 - \text{COOH}$  の  $\alpha$ -アミノ炭酸であり、これらは、ペプチド結合、すなわちアミノと隣接カルボン酸との間のアミド連鎖によって連結されている。アニオン性、カチオン性、および両性高分子電解質ペプチドおよびタンパク質は、特にこのモノマーが追加の酸性および塩基性官能基を含む場合に得られる。本発明において有効に用いられる両性 P E L の適切な例には、ポリ（アミノカルボン酸）、例えばポリ（D, L-アスパラギン酸）、ポリ（グリシン）、ポリ（D, L-フェニルアラニン）、A 型ゼラチン、B 型ゼラチン、およびコラーゲンが含まれる。ポリアスパラギン酸の合成は、米国特許第 5, 057, 597 号；第 5, 328, 631 号；第 5, 319, 145 号；第 5, 491, 212 号；第 5, 380, 817 号；第 5, 484, 878 号；第 5, 371, 170 号；第 5, 410, 017 号；第 5, 459, 234 号；第 5, 457, 176 号；第 5, 552, 514 号；第 5, 556, 938 号；第 5, 554, 721 号；第 5, 658, 464 号；第 5, 531, 934 号、および欧州特許第 E P 0 7 0 0 9 8 7 号；第 E P 0 7 0 5 7 9 4 号；第 E P 0 6 4 4 2 5 7 号；および第 E P 0 6 2 5 5 3 1 号に詳細に記載されている。

30

40

#### 【0093】

本発明において有効に用いられるその他の適切な天然 P E L は、多糖類ベース P E L ホモポリマー、コポリマー、およびこれらの塩、および化学的に変性された誘導体である。

50

天然ポリマーベース P E L の大部分は、多糖類バックボーンを有し、イオン基が側基として化学的に接着しており、この P E L は、懸垂型を代表している。適切な多糖類ベース P E L には、例えば次のものが含まれる。すなわち、シクロデキストリン、グルコース、ペントース、ヘキソース、グルコシド誘導体（半アセタール）、セルロース、化学的に変性されたセルロース、セルロース誘導体、微晶質セルロース、ガラクトース、デンプン、マンノース、ラクトース、フルクトース、スクロース、ゲル形成性アニオン性ガラクトタン、例えばカラゲナン、カラゲナンフラクション、寒天、例えばアガロース、化学的に変性されたアガロース、D-ガラクトース、およびアガロペクチン、ペクチン、例えばポリ-Dガラクトツロン酸およびそのエステル、スルフェート半エステル基を含むゲル形成性アニオン性ガラクトタン、例えば海洋藻類に由来するもの、フルセラン、ポルフィラン、フィロフィラン、およびアスコフィラン、アライン (align)、アルギニン、マンシロン酸、グルロン酸 (guluronic acid)、アルギネート塩、トラガカント (tragacanth)、アラビノース、ガラクトース、フコース、およびキシロース単位を有するトラガカントガム (tragacanth gum)、アラビアゴム、ヒラウロン酸 (hyaluronic acid)、例えば D-グルクロン酸、予め形成されたイオン部位、例えばペクチンまたはキトサン、およびヘパリンの放出による天然ポリマー生成物から得られた P E L である。

10

#### 【0094】

多糖類ベース P E L は、大部分が性質としてはアニオン性であり、これらの各々の高分子構造は、線状、枝分かれ、ブロックコポリマー、および多糖類とその他のポリマーとのブレンドである。アニオン性 P E L は、側鎖またはポリマーバックボーンに接着されたカルボキシレートおよびスルフェート半エステル基による。これらはまた、植物組織、動物組織、植物抽出物、動物抽出物、微生物生成物およびキチン、骨、軟骨、および細胞抽出物からも得られる。セルロースベースの P E L は、本発明において有用性を有する P E L のサブクラスである。このような P E L は、次のものを包含する合成方法によって都合よく調製される。すなわち例えば、少なくとも当初固体相としてセルロースを有する 2 相系、セルロースのエステル化であって、アニオン性高分子電解質エステル、例えばセルロースキシラントジェネートおよびセルロースホスフェートエステルが得られるもの、P E L を得るためのセルロースのエーテル化、例えばカルボキシメチルセルロース (CMC)、カルボキシメチルセルロース、ジカルボキシメチルセルロース、およびスルホエチルセルロース、セルロースのエポキシ化、セルロースのアミノアルキル化、P E L を得るためのセルロースの酸化、例えば 6-カルボキシセルロース、アンヒドログルコースである。キシランベースの P E L は、本発明において有用性を有する P E L のサブクラスである。デンプンベースの P E L は、本発明において有用性を有する P E L のサブクラスである。適切な例には、アニオン性デンプンエステル、例えばデンプンホスフェート、アニオン性エーテル、およびカチオン性デンプンが含まれる。デキストランベースの P E L は、本発明において有用性を有する P E L のサブクラスである。木および木材生成物に由来するリグニンベースの P E L は、本発明において有用性を有する架橋 P E L のセルロースに関連した種類である。

20

30

#### 【0095】

P E L は、電解質とポリマー特性との単純な重ね合わせとして理解することはできない。排除体積効果は、非イオン性ポリマーにおける唯一の重要な相互作用であるが、P E L における長距離のクーロン相互作用は、水性系における非常に多様なトリガー手段を生じる。単純な電解質に対して、1 つのタイプの電荷がポリマー鎖に沿って互いにまとめられ、その結果、水性系中の高希釈においてでさえポリマー鎖の近くに強い電場を生じる。P E L のこの独特な特徴は、様々なイオントリガーを生じるために液体媒質のイオン強度を操作するのに有用であり、無限の希釈において追加塩を伴うことなく、水性系中にロッド様挙動を示す P E L の原因であると考えられる。P E L の有用な電気化学的特性は、次のパラメーターに基づく水性系中の有用なトリガー手段を提供する、イオン性高分子のイオン化および/またはイオン性基の含量および解離状態によって決定される。これらのパ

40

50

ラメーターには、例えば添加塩の存在または不存在におけるポテンシオメトリックトリガー、イオン強度の関数としての解離度（平衡）、ポテンシオメトリック変化に基づく構造トリガー、添加ポリアニオンおよび緩衝剤の効果、コンダクタンス変化に基づくトリガー、コンダクタンストリガーへのイオン強度および塩濃度依存、巨視的および顕微鏡的の両方の領域上のイオン移動度の変化をベースとする電気泳動トリガー、吸着トリガー、放射線応答機能およびPELのモノマー単位に組込まれたあるいくつかの発光団の変化に基づく紫外線（UV）および可視線トリガー、ルミネセンストリガー、UVおよび可視光トリガー、および蛍光トリガーが含まれる。

#### 【0096】

一般に、得られるASEおよびHASEコポリマー分散液は、20～50重量%の固体含量を有し、このコポリマーは、多エチレン性不飽和モノマーまたは金属架橋剤がポリマーの中に組込まれない時、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって測定された場合、約200,000～10,000,000の重量平均分子量を有する。30,000またはそれ以下まで低下した重量平均分子量を得るために、連鎖移動剤が用いられてもよい。

#### 【0097】

酸性pHでエマルジョン重合によって調製されたHASEコポリマー生成物は、通常、一般的にミルク状ラテックスの外見を有する安定な水性コロイド分散液の形態にある。このような液体エマルジョンは、光散乱法によって測定された場合、約500～300,000Åの平均粒径を有する離散粒子として分散されたコポリマーを含んでいる。

#### 【0098】

約2.5～5.0の酸性pHで安定な水性コロイド分散液の形態において、ASEおよびHASEコポリマーは特に有用であり、望ましい皮膜形成特性を有する。このような水性分散液は、約10～50重量%のポリマー固体を含んでもよいが、比較的低い粘度を有する。したがってこれは容易に計量され、水性生成物系とブレンドされる。しかしながらこの分散液は、イオン強度および/またはpH応答性である。このポリマー分散液のイオン強度および/またはpHが、塩基、例えばアンモニア、アミン、または不揮発性無機塩基、例えば水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等の添加によって調節される時、この水性混合物は、ポリマーが水性相中に少なくとも一部溶解され、粘度の同時増加を伴うにつれて、半透明または透明になる。この中和は、液体エマルジョンポリマーが、適切な塩基を含む水溶液とブレンドされる時、その場で発生しうる。あるいは、ある一定の用途に対して望まれるならば、一部または完全中和によるpH調節は、この液体エマルジョンポリマーと水性生成物とのブレンドの前または後に実施することもできる。

#### 【0099】

得られたASEコポリマー分散液は、20～50重量%の固体含量を有し、ASEコポリマーは、多エチレン性不飽和モノマーまたは金属架橋剤がポリマーの中に組込まれない時、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって測定された場合、約200,000～10,000,000の重量平均分子量を有する。30,000またはそれ以下まで低下した重量平均分子量を得るために、連鎖移動剤が用いられてもよい。得られるASR水性分散液は、10～50重量%の固体含量を有し、ASRは、多エチレン性不飽和モノマーまたは金属架橋剤がポリマーの中に組込まれない時、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって測定された場合、1,000～20,000の重量平均分子量を有する。ASR水性アンモニア分散液の一般的pHは、7.0～9.0である。酸性pHにおけるASR分散液は、典型的な不透明の外見を有する安定なコロイド分散液の形態にある。ASRの一般的な粘度は、300～2,500cpsであり、25～35重量%の不揮発性物質を有する。モレズ（登録商標）ポリマーは一般的に、樹脂の形態で調製されるか、あるいはアンモニア中和水溶液として調製される。このような液体分散液は、光散乱法によって測定された場合、約5～3,000Åの平均粒径を有する離散粒子として分散されたコポリマーを含む。粒子サイズは、用いられる重合条件およびプロセスに応じて、0.5nm～3,000μmであってもよい。

## 【0100】

酸性 pH でのエマルジョン重合によって調製される ASE コポリマー生成物は、通常ミルク状のラテックスの外見を有する安定な水性コロイド分散液の形態にある。このような液体エマルジョンは、光散乱法によって測定された場合、約 500 ~ 3,000 Å の平均粒径を有する離散粒子として分散されたコポリマーを含む。粒子サイズは、用いられる重合条件およびプロセスに応じて、5 nm ~ 3,000 μm であってもよい。

## 【0101】

約 2.5 ~ 5.0 の酸性 pH で安定な水性コロイド分散液の形態において、ASE コポリマーおよび ASR はどちらも、ポリマー物質の調製において特に有用であり、望ましい皮膜形成特性を有する。このような水性分散液は、約 10 ~ 50 重量% のポリマー固体を含んでいるが、比較的低い粘度を有する。したがってこれは容易に計量され、水性生成物系とブレンドされる。しかしながらこの分散液は、塩基強度、pH、イオン強度の変化および/または pH が、塩基、例えばアンモニア、アミン、または不揮発性無機塩基、例えば水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等の添加によって調節される時、この水性混合物は、ポリマーが水性相中に少なくとも一部溶解され、粘度の同時増加を伴うにつれて、半透明または透明になる。この中和は、液体エマルジョンポリマーが、適切な塩基を含む水溶液とブレンドされる時にその場で発生しうる。あるいは、ある一定の用途に対して望まれるならば、一部または完全中和による pH 調節または pH 無調節は、この液体エマルジョンポリマーと水性生成物とのブレンドの前または後に実施することもできる。

## 【0102】

ASE および HASE ポリマーのガラス転移温度（「T<sub>g</sub>」）は、一般的に -60 °C ~ 150 °C、好ましくは -20 °C ~ 50 °C であり、所望のポリマー T<sub>g</sub> 範囲を達成するために選ばれるモノマーおよびモノマーの量は、この技術においてよく知られている。本明細書において用いられている T<sub>g</sub> は、フォックス（Fox）方程式（T<sub>g</sub> = F<sub>ox</sub>, Bull. Am. Phys. Soc., 第 1 巻、発行 No. 3、ページ 123（1956 年））、すなわちモノマー M1 と M2 とのコポリマーの T<sub>g</sub> を計算するための方程式を用いて計算されたものである：

$$1/T_g(\text{calc.}) = w(M1)/T_g(M1) + w(M2)/T_g(M2)$$

（式中、T<sub>g</sub>（calc.）は、このコポリマーに対して計算されたガラス転移温度であり、

w（M1）は、このコポリマー中のモノマー M1 の重量フラクションであり、

w（M2）は、このコポリマー中のモノマー M2 の重量フラクションであり、

T<sub>g</sub>（M1）は、M1 のホモポリマーのガラス転移温度であり、

T<sub>g</sub>（M2）は、M2 のホモポリマーのガラス転移温度である。）

## 【0103】

すべての温度は °K である。ホモポリマーのガラス転移温度は例えば、J. Brandrup および E. H. Immergut, Interscience Publishers によって編集された「ポリマーハンドブック（Polymer Handbook）」において見ることができる。

## 【0104】

ASE および HASE ポリマーに適用される「液体エマルジョンポリマー」という用語は、このポリマーがエマルジョン重合によって調製されたことを意味する。たとえこのポリマーはそれ自体、室温で固体であってもよい（一般に固体である）が、液体溶液または分散液の形態であるので、「液体」エマルジョンポリマーである。

## 【0105】

本発明の好ましい実施形態において、ASE および HASE ポリマーは、1 つまたはそれ以上の活性成分/有益な作用物質を取囲むかまたはカプセル化するポリマー組成物としての使用に有利である。2 つまたはそれ以上の ASE および/または HASE ポリマーも、所望であれば用いることができる。当然ながらこれらの HASE ポリマーは好ましくは

、約25℃以下の温度で、本来または可塑剤の使用を通して、皮膜形成性である。ASEおよびHASEポリマーの両方が、水性系中に浸漬された1つまたはそれ以上の活性成分を取囲みおよび／またはカプセル化するのに効果的なバリアー物質を形成し、したがってこれらのバリアー物質の安定性は、水性系のイオン強度、pH、温度、機械力、およびこれらの組合わせを改変することによって変わることが発見された。水性系中で、これらの物質は安定であり、1つまたはそれ以上の活性物質を含むかまたはカプセル化するのに効果的なバリアーを形成する。これらの物質をその後水性系に暴露することによって、これらの物質における不安定性をトリガーし、したがってこれらの活性成分は、水性系中に急速に分散される。

#### 【0106】

好ましい実施形態において、1つまたはそれ以上のASEおよび／またはHASEポリマーから調製されたバリアー組成物は、1つまたはそれ以上の活性成分を取囲むかまたはカプセル化する不透透性膜を形成し、十分な構造的サポートを与える一方で、このデバイスのバリアーのイオン強度トリガー溶解に先立っての、有益な作用物質の放出を阻害する。水性系とは、主要液体成分として水を含むあらゆる液体または溶液のことを言う（例えば水および生理的液体中の有機または無機物質、特に電解質、物質の混合物の溶液）。一般的にはバリアー組成物は、有益な作用物質／活性成分を完全に取囲み、カプセル化し、および／またはこれとともにマトリックスを形成する。所望であれば、有益な作用物質を完全に取囲み、カプセル化し、および／またはこれとともにマトリックスを形成するための複合バリアーを調製するために、1つまたはそれ以上の添加剤が、ASEおよびHASEポリマーと組合わされてもよい。バリアーおよび複合バリアー物質は、厚みと機械的強度との組合わせを有し、したがってこれらは、ASEおよびHASEポリマー（トリガー応答組成物）のトリガー応答によって破壊され、したがって有益な作用物質を放出する。好ましくはこれらのバリアーは、厚みが0.1μm～1mmである。好ましくはこれらのバリアーは、パーソナルケアおよび洗浄用途のためには、厚みが10μm～300μmである。このバリアーは、薄膜、濃密膜、複合バリアー、容器、カプセル、およびマトリックスピースであってもよい。

#### 【0107】

一般的には、バリアー複合材料は、トリガー応答ポリマーおよびポリマー、バイオポリマー、およびあらゆるその他の自然発生および合成物質から構成されている。ただし適切に処理された無機物質、例えばセラミック、金属、またはガラスが用いられてもよい。下記のもの、本発明のバリアー物質およびデバイスの中に組込むことができる成分および添加剤の好ましいリストである。

#### 【0108】

セルロースエステル、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートアセトアセテート、セルロースアセテートベンゾエート、セルロースアセテートブチルスルホネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートブチレートスルフェート、セルロースアセテートブチレートバレレート、セルロースアセテートカプレート、セルロースアセテートカプロエート、セルロースアセテートカプリレート、セルロースアセテートカルボキシメトキシプロピオネート、セルロースアセテートクロロアセテート、セルロースアセテートジメタミノアセテート、セルロースアセテートジメチルアミノアセテート、セルロースアセテートジメチルスルファメート、セルロースアセテートジバルミテート、セルロースアセテートジプロピルスルファメート、セルロースアセテートエトキシアセテート、セルロースアセテートエチルカルバメート、セルロースアセテートエチルカルボネート、セルロースアセテートエチルオキサレート、セルロースアセテートフロエート、セルロースアセテートヘプタノエート、セルロースアセテートヘプチレート、セルロースアセテートイソブチレート、セルロースアセテートラウレート、セルロースアセテートメタクリレート、セルロースアセテートメトキシアセテート、セルロースアセテートメチルカルバメート、セルロースアセテートメチルスルホネート、セルロースアセテートミリスエート、セルロースアセテートオクタノエート、セルロースアセテートバルミテート、セル

10

20

30

40

50



ロースアセテートフタレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテート  
 ートプロピオネートスルフェート、セルロースアセテートプロピオネートバレレート、セル  
 ロースアセテートp-トルエンスルホネート、セルロースアセテートスクシネート、セル  
 ロースアセテートスルフェート、セルロースアセテートトリメリテート、セルロースア  
 セテートトリプロピオネート、セルロースアセテートバレレート、セルロースベンゾエ  
 ート、セルロースブチレートナフチレート、セルロースブチレート、セルロースクロベン  
 ズエート、セルロースシアノアセテート、セルロースジカプリレート、セルロースジ  
 タノエート、セルロースジペンタネート、セルロースジペンタンレート、セルロースホル  
 メート、セルロースメタクリレート、セルロースメトキシベンゾエート、セルロースニ  
 レート、セルロースニトロベンゾエート、セルロースホスフェート（ナトリウム塩）、セル  
 ロースホスフィネート、セルロースホスファイト、セルロースホスホネート、セルロ  
 スプロピオネート、セルロースプロピオネートクロトネート、セルロースプロピオネート  
 イソブチレート、セルロースプロピオネートスクシネート、セルロースステアレート、セル  
 ローススルフェート（ナトリウム塩）、セルローストリアセテート、セルローストリカ  
 プリレート、セルローストリホルメート、セルローストリヘプタノエート、セルロース  
 リヘブチレート、セルローストリラウレート、セルローストリミリステート、セルロ  
 ストリニトレート、セルローストリオクタノエート、セルローストリパルミテート、セル  
 ローストリプロピオネート、セルローストリスクシネート、セルローストリバレレート、セル  
 ロースバレレートパルミテート、およびこれらの組合わせ。セルロースエーテル、例え  
 ば2-ヒドロキシブチルメチルセルロース、2-ヒドロキシエチルセルロース、2-ヒド  
 ロキシエチルエチルセルロース、2-ヒドロキシエチルメチルセルロース、2-ヒドロキ  
 シプロピルセルロース、2-ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ジメトキシエチルセ  
 ルロースアセテート、エチル2-ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース、エチ  
 ルセルローススルフェート、エチルセルロースジメチルスルファメート、メチルセルロ  
 ス、メチルセルロースアセテート、メチルシアノエチルセルロース、ナトリウムカルボキ  
 シメチル2-ヒドロキシエチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース。ポ  
 リカーボネート。ポリウレタン。ポリビニルアセテート。ポリビニルアルコール。ポリ  
 エステル。ポリシロキサン、例えばポリ（ジメチルシロキサン）およびポリアミノ酸、例  
 えばポリアスパラギン酸。ポリアクリル酸誘導体、例えばポリアクリレート、ポリメチルメ  
 タクリレート、ポリ（アクリル酸）高級アルキルエステル、ポリ（エチルメタクリレート）  
 30、ポリ（ヘキサデシルメタクリレート-コ-メチルメタクリレート）、ポリ（メチルア  
 クリレート-コ-スチレン）、ポリ（n-ブチルメタクリレート）、ポリ（n-ブチル  
 アクリレート）、ポリ（シクロデシルアクリレート）、ポリ（ベンジルアクリレート）  
 、ポリ（ブチルアクリレート）、ポリ（セクブチルアクリレート）、ポリ（ヘキシルア  
 クリレート）、ポリ（オクチルアクリレート）、ポリ（デシルアクリレート）、ポリ（ドデ  
 シルアクリレート）、ポリ（2-メチルブチルアクリレート）、ポリ（アダマンチルメタ  
 クリレート）、ポリ（ベンジルメタクリレート）、ポリ（ブチルメタクリレート）、ポリ  
 （2-エチルヘキシルメタクリレート）、ポリ（オクチルメタクリレート）、アクリル樹  
 脂。ポリエーテル、例えばポリ（オクチルオキシエチレン）、ポリ（オキシフェニルエチ  
 レン）、ポリ（オキシプロピレン）、ポリ（ペンチルオキシエチレン）、ポリ（フェノキ  
 シスチレン）、ポリ（セクブトロキシエチレン）、ポリ（第三ブトロキシエチレン）、こ  
 れらのコポリマー、およびこれらのポリマーブレンド。

#### 【0109】

典型的な自然発生物質には、次のものが含まれる。すなわち、昆虫および動物ワックス  
 、例えばシナろう、蜜ろう、鯨ろう、脂肪および羊毛脂；植物ろう、例えばささの葉ろう  
 、カンデリラろう、カルナウバろう、日本ろう、アウアリカリー（ouricury）ろ  
 う、ホババろう、シロヤマモモろう、ダグラス-フィア（Douglas-Fir）ろ  
 う、綿ろう、クランベリーろう、ケープベリーろう、米ぬかう、ひましろう、インディ  
 アンコーンろう、水素化植物油（例えばひまし油、パーム油、綿実油、大豆油）、サトウモ  
 ロコシ粒ろう、サルオガセモドキろう、サトウキビろう、カラнда（caranda）ろ

10

20

30

40

50

う、脱色ろう、エスバルトワックス、亜麻ろう、マダガスカルろう、オレンジピールろう、シェラックろう、サイザル麻ろう、およびライスろう；鉱ろう、例えばモンタンろう、ビートろう、石油ろう、石油セレシン、オゾケライトろう、微晶質ろう、およびパラフィン；および合成ワックス、例えばポリエチレンワックス、フィッシャーートロブシュワックス、ポリエチレングリコール化ワックスおよびセチルエステルワックスを含む化学的に変性された炭化水素ワックスである。

#### 【0110】

好ましい実施形態において、イオン強度トリガーは、これらの成分を取囲んでいるイオン強度感受性バリアー組成物であり、このバリアーは、水性系へのこれらの活性成分の放出に対して実質的に不浸透性であり、比較的高いイオン強度（例えば0.01Mの炭酸ナトリウムに等しいか、これよりも高い）において水性系中に不溶なままであり、このバリアーは、比較的低いイオン強度（例えば0.01M未満の炭酸ナトリウムに等しい）において水性系中に可溶になり、活性成分の急速な放出を実施する。

#### 【0111】

このバリアー物質またはデバイスにおけるトリガー応答組成物は、例えばポリマー粒子、フィルム、コーティング、タブレット、カプセル、ペレット、サシェ、マトリックスビーズ、およびカプセル化ポリマーグラニュールまたは支持体上に支持されたポリマーグラニュールの形態で、本発明において有効に用いられる。適切な支持体には例えば、フィルム、不織布、結晶性、繊維、布、紙、固体、繊維物、および皮膚が含まれる。イオン強度応答性トリガー手段は、例えばバリアー物質の接着、包み込み、摩擦嵌め込み、一部包み込みによってカプセルまたはタブレット中に供給される。例えば接着剤のように、バリアーのいくつかの部分と接合することによって、外部コーティングとして、あるいはカプセル化粒子および共グラニュール化粒子とともに成形して、カプセルまたはタブレットを形成する。水性系におけるイオン強度応答性トリガー手段は、このデバイスの破裂を引き起こし、ついで1つまたはそれ以上の有益な作用物質／活性成分を放出する。

#### 【0112】

任意に、イオン強度応答性バリアー物質は、トリガー応答ポリマーブレンドであるか、あるいはこれらは、不活性不溶性物質とブレンドされる。不活性とは、トリガー範囲内のイオン強度および／またはpHの変化によって実質的に影響されない物質を意味する。イオン強度およびpH応答性物質が1つまたはそれ以上の不活性不溶性物質の割合を改変することによって、トリガー後と放出前との時間差を制御することができる。使用（例えばポリマーおよびバリアーが膨潤した後）または貯蔵の間、このバリアー物質またはデバイスへさらに機械的強度および安定性を与えるために、不活性不溶性物質が添加される。本発明において有効に用いられる一般的な不活性不溶性物質は、このバリアー物質またはデバイスへの添加剤として記載されているリストに挙げられた物質である。好ましくは不活性物質は、上に挙げられた添加剤のリストから選ばれる。

#### 【0113】

有益な作用物質という用語は、使用環境中への送達をトリガーすることが望ましい、および／またはは有利である物質のことを言う。有益な作用物質には、気体、固体、または液体状態の形態のこれらの作用物質が含まれる。

#### 【0114】

有益な作用物質という用語は、使用環境への送達を制御することが望ましい、および／またはは有利である物質のことを言う。このような物質の例には下記のものが含まれる。すなわち、洗剤添加剤、および洗浄添加剤であり、これらには例えば次のものが含まれる。すなわち、衣類柔軟剤、衣類柔軟剤配合物、カチオン性およびアニオン性界面活性剤、スケール制御剤、消泡剤、緩衝剤、両性添加剤、ビルダー、ブリーチ、有機添加剤、無機添加剤、漂白剤、染料、染み抜き、水硬化剤、還元剤、酸化剤、蛍光増白剤、UV保護剤、しわ減少剤、グレー阻害剤、汚れ忌避剤、油吸収性ポリマー、防水ポリマー、活性保持ポリマー、再付着（redosition）剤、再付着防止剤、汚れおよび油性物質の形成を阻害するポリマー、洗剤添加剤配合物、殺生物組成物および配合物、抗菌組成物お

10

20

30

40

50

および配合物、活性化剤、安定化剤、特別な洗剤特性を有するポリマー、例えばコビルダーおよび再付着防止剤、pH制御剤、酵素、酵素阻害剤、消毒薬、パーソナルケア剤、水軟化剤、吸収剤、フレーバー、香料、パーソナルケア活性物質、および薬剤として有効な作用物質である。薬剤として有効な作用物質／有益な作用物質の適切な例は、米国特許第5,358,502号に記載されている。

#### 【0115】

有益な作用物質を満足すべき程度に送達する、上記成分のあらゆる混合物が用いられてもよいが、一般的にはイオン強度トリガー手段は、このデバイスの0.01重量%~50重量%であり、イオン強度トリガー手段を含むバリアーは一般的に、このデバイスの1%~30%である。好ましくはイオン強度トリガー手段は、このデバイスの0.1%~20%であり、イオン強度トリガー手段を含む膜は、このデバイスの1%~20%である。有益な作用物質の量は、所望の効果（例えば洗浄効果、軟化効果、パーソナルケア効果、およびこれらの組み合わせ）を達成するのに十分な量である。残りの重量は、あらゆる所望の配合物成分（上記）およびその他の添加剤から構成されてもよい。

#### 【0116】

本発明のデバイスは好ましくは、固体の有益コアまたは液体の有益コアを含んでいる。任意にはこの発明のデバイスはまた、水溶性壁を含むカプセル中のものとして投与されてもよい。例えばこれらのデバイスは、カプセルが溶解する時に、デバイスが使用環境中に放出されるように、ゼラチンカプセル中に単数あるいは多数含めるのに適切なサイズになるように製造することができる。カプセルの中に含めるためのデバイスは、多様な形状のものであってもよいが、このようなデバイスに好ましい形状は、球形または実質的に球形である。このようなデバイスの正確な数およびサイズは、多様なよく知られた要因にしたがって決定することができ、決定するのである。例えば使用環境、1つまたは複数の有益な作用物質、有益な作用物質の量、および放出速度はすべて、このようなカプセルに含められるデバイスのサイズ、形状、および数ならびにこのカプセルの組成を決定する時に考慮されるべき要因である。

#### 【0117】

上記所望の特徴を有するこの発明のデバイスは、下記のプロセスおよびその他の通常の方法を用いて、上記物質を使用して製造することができる。

#### 【0118】

カプセル配合物は、上記ポリマーのキャップおよびボディーを形成することによって調製することができる。トリガー応答ポリマーは、通常の方法で、所望の形状に成形され、焼結されるか、または浸漬被覆されてもよい（ハードゼラチンカプセルが製造される方法と同様な方法で）。好ましくはこれらは、例えばスプレーコーティング、グルスターコーティング、およびバリヤーコーティングを包含する通常のコーティング技術によって行われる。あるいはまた、ハードゼラチンカプセルは、バリヤーコーティングでコートされてもよい。これらのカプセルボディーおよびキャップはついで、標準的カプセル充填技術を用いて、気体、液体、または固体、およびその他の賦形剤（オスマジェント（osmagent）膨潤性成分）の形態で有益な作用物質が充填される。ついでカプセルは、所望のイオン強度応答性物質で密封され、組立てられる。これは、通常のカプセル密封デバイスを用いて実施されてもよい。

#### 【0119】

タブレットは、通常のプロセスおよび通常のタブレット化およびタブレットコーティングデバイスを用いて調製することができる。タブレットコアは、有益な作用物質およびその他の所望の賦形剤（例えばオスマジェント膨潤性物質）の直接圧縮によって、またはその他の普通のタブレット化方法によって製造することができる。非相溶性を最小限にするため、またはバリヤーコーティングに適した支持体を供給するために、タブレットはまず、水溶性プレコートでコートされてもよい。このプレコートは、糖、塩、溶解性セルロース誘導体、またはその他の水溶性物質から構成されていてもよい。

#### 【0120】

10

20

30

40

50

これらのタブレットコアは、通常のコーティング技術を用いて、濃密トリガー応答バリアー物質あるいは複合材料でコートされる。これらのフィルムは、通常の装置、例えば流動床コーター、パン (pan) コーター、ウルスター (werster) コーター、スプレードライヤーを用いて、または浸漬コーティングによって塗布することができる。

#### 【0121】

1つの好ましい実施形態において、バリアー組成物は、比較的高いイオン強度において水性系中に安定かつ不溶であり；この場合、バリアーは、分散、崩壊、溶解、不安定化、変形、膨潤、軟化、流動、およびこれらの組み合わせから選ばれる1つまたはそれ以上の化学的／物理的応答を示し；この組成物の化学的／物理的応答は、水性系への1つまたはそれ以上のイオン強度変化の時にトリガーされ；このデバイスは、バリアー組成物のトリガー応答の結果として、水性系へ活性成分を放出しうるものであり；このデバイスは、流動床スプレーコーティング、ウルスターコーティング、パンコーティングおよび共押出し、コアセルベーション、噴霧乾燥、および噴霧冷却から成る群から選ばれるコーティング技術を用いて調製され；任意には、1つまたはそれ以上の有益な液体成分は、固体グラニューレット、タブレット、タブレット、カプセル化グラニューレ、サシェ、マトリックススビーズ、およびカプセルの形態にある1つまたはそれ以上の固体活性成分とともに共グラニューレ化される。

#### 【0122】

イオン強度応答性物質の1つまたはそれ以上の層またはコーティングは、タブレットコア上に塗布される。これらのコーティングは、バリアーコーティングを塗布するために記載されている方法と類似の標準的コーティング方法を用いて塗布することができる。

#### 【0123】

ビーズ、グラニューレ、または多微粒子は、タブレットを調製するために用いられている方法と類似した方法によって調製することができる。

#### 【0124】

1つまたはそれ以上のASEおよびHASEポリマーから調製されるバリアー組成物は、1つまたはそれ以上の活性成分を取囲み、カプセル化し、および／またはこれとともにマトリックスを形成する不浸透性バリアーを形成し、十分な構造的支持を与える一方、このデバイスのバリアーのトリガー溶解または分散に先立っての、有益な作用物質の放出を阻害する。水性系とは、主要な液体成分として水を含む溶液のことを言うがこれに限定されるわけではない（例えば水中の有機または無機物質、特に電解質、および物質の界面活性剤混合物の溶液）。一般的に、バリアー組成物は、有益な作用物質／活性成分を完全に取囲み、カプセル化し、および／またはこれとともにマトリックスを形成するか、あるいはバリアー組成物と有益な作用物質／活性成分との不浸透性マトリックスを形成する。この不浸透性バリアー膜物質は、厚みと機械的強度との組合せを有し、したがってこれは、重質液体 (heavy duty liquid: HDL) 配合物または衣類洗濯洗浄サイクルを包含するがこれらに限定されない、予め決定された系において十分に安定であり、所望のトリガー放出環境がひとたび発生したら、急速に破壊され、有益な成分を放出するのである。好ましくはこの不浸透性バリアー膜は、家庭用およびパーソナルケア用途、例えば衣類の手入れ用洗濯用途については、厚みが5  $\mu\text{m}$  ~ 300  $\mu\text{m}$  である。この不浸透性バリアー膜は、濃密フィルム、複合膜であってもよく、構造が非対称等であってもよい。バリアー組成物および有益な作用物質／活性成分の不浸透性マトリックススビーズの好ましい粒子サイズは、20 ~ 5,000  $\mu\text{m}$  である。一般的にはバリアー組成物物質と有益成分とのデバイスは、エマルジョンポリマーと、パーソナルケア、衣類の手入れ用活性物質を包含するがこれらに限定されるわけではない家庭の手入れ用活性物質、香料、および薬剤として有益な作用物質とから構成されている。

#### 【0125】

1つの好ましい実施形態において、あらゆる構造形態にある、選択された群のASEおよびHASEポリマーは、イオン強度トリガー手段として；あるいはイオン強度トリガー手段に加えて、所望の条件の溶液によってトリガーされるまでこのデバイスの一体性を維

10

20

30

40

50

持する、pH、界面活性剤濃度レベル、温度、機械力、およびこれらの組合わせのトリガー手段として用いることができる。このトリガーデバイスは例えば、不浸透性濃密コーティング膜または不浸透性マトリックスであってもよい。好ましくはこのトリガーデバイスは、十分な構造的支持を与え、任意には水に対して不浸透性である。このことは、コアが水性系と接触すること、およびトリガーされるまで有益な作用物質を放出することを阻害する。一般的にこのトリガーデバイスは、これらの成分を取囲んでいるASE、ASR、およびHASEバリアー組成物の群から選ばれ、このバリアーは、水性系への活性成分の放出に対して実質的に不浸透性であり、予め決定されている条件において水性系中に不溶なままであり、このバリアーは、イオン強度が変化する時に水性系中に溶解性または分散性になるか、または崩壊する。イオン強度変化に加えて、pH、温度、界面活性剤濃度レベル、機械力の変化、および変化したこれらの組合わせは、活性成分の急速な放出を実施する。

10

#### 【0126】

一般的にこれらのバリアー物質は、水系系中に不溶な固体である。衣類の手入れの実施形態において、これらのバリアー物質は、衣類の洗濯洗浄サイクルを包含するがこれに限定されない水性系中に不溶な固体であり、ついでこれらは、イオン強度が変化するとき、およびイオン強度変化に加えて、この系中のpH、界面活性剤濃度レベル、温度、機械力、およびこれらの組合わせの変化の時に溶解する（または分解、膨潤、および分散する）。

#### 【0127】

上記の所望の特徴を有するこの発明のデバイスは、下記のプロセスおよびその他の通常の技術および方法を用いて、上記物質を使用して製造することができる。薬剤および/またはパーソナルケア送達デバイスの調製のために用いられる通常の技術および一般的な薬剤活性物質には、例えば米国特許第5,358,502号に開示されているものが含まれる。

20

#### 【0128】

本発明の1つの好ましい実施形態において、1つまたはそれ以上の有益成分は、通常のコーティング技術によって、1つまたはそれ以上のバリアー組成物の不浸透性膜でカプセル化される。このコーティング技術には、流動床スプレーコーティング、グルスターコーティング、バンコーティング等が含まれるがこれらに限定されるわけではない。液体状態にある有益成分は、その他の固体形態活性成分とともに共グラニュール化され、コーティングプロセスに先立って固体グラニュールまたはタブレットが形成され、あるいはこれは、単独で、あるいはまたほかの活性成分とともに、水溶性ポリマー例えばゼラチンから作られたカプセル中に組込むことができる。この種類の有益成分の充填されたゼラチンカプセルにはついで、バリアー組成物から構成されているコーティングが備えられる。このコーティングは、洗浄サイクル中に十分に安定で、かつ急速に分散されて濯ぎ洗いサイクル中に有益成分を放出するように、十分に厚くされなければならない。

30

#### 【0129】

バリアー組成物のコーティングが、洗濯または洗浄操作の初期段階において、例えば洗濯機洗浄の場合の主要洗濯サイクルの開始時に確実に溶解しないようにするために、バリアー組成物膜が、洗浄サイクルの初期開始の時、洗剤が溶解していない時に不溶であるように、ついで洗剤の溶解後、水性系による中和の時に、バリアー膜が洗浄サイクルにおいて安定なままであり、濯ぎ洗いサイクル中に急速に溶解または分散されるように、これらのバリアー組成物の中和度を調節することによって、バリアー組成物膜の安定性を制御することができる。

40

#### 【0130】

本発明のもう1つの好ましい実施形態において、1つまたはそれ以上の有益成分は、1つまたはそれ以上のバリアー組成物の不浸透性膜、または1つまたはそれ以上の有益成分の不浸透性マトリックス、および1つまたはそれ以上のバリアー組成物で、エマルジョン重合、懸濁重合、およびマイクロ懸濁重合によってカプセル化される。どの重合プロセスが用いられるかに応じて、最終カプセル化粒子またはマトリックス粒子の粒子サイズは、

50

0.01~1, 0.00  $\mu\text{m}$ になる。

#### 【0131】

本発明のもう1つの好ましい実施形態において、1つまたはそれ以上の有益成分は、1つまたはそれ以上のバリアー組成物でカプセル化され、ポリマーマトリックスビーズが形成される。これらのマトリックスビーズは、上記と同じコア中の活性成分を有し、これらは、固化プロセスの間、噴霧乾燥あるいは噴霧冷却によって、または無機塩溶液、例えば  $\text{CaCl}_2$  または  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  での沈殿によって形成された固体ポリマー保護シェルによって取囲まれている。同様にこれらのビーズは好ましくは約10~5, 000  $\mu\text{m}$ の大きさである。ポリマーバリアー組成物および有益成分から製造されているマトリックスビーズは、5~80%のポリマーバリアー組成物、5~75%の有益成分、および界面活性剤を包含する補助剤0~10%を含む。好ましくはマトリックスビーズは、5~50%のASEバリアーポリマー、20~75%の有益成分、および界面活性剤を包含する補助剤0~10%を含むべきである。

10

#### 【0132】

このデバイスの形状および寸法は、特定の用途（例えばタブレット、ビーズ、またはカプセル）に基づいて変えることができる。形状およびサイズもまた、用途に応じて様々であってもよい。したがって例えばタブレットは、用途に基づいて変わる放出される有益な作用物質の量および速度に応じて適切になる。好ましくはタブレットは、直径0.5~2.0mmであり、ビーズは直径5 $\mu\text{m}$ ~5mmである。しかしながら一般的なデバイスの寸法は、長さが約1cm~約2.5cm、パーソナルケアおよび家庭用には直径約0.3cm~約1cmである。ほかの用途、例えば家庭用およびパーソナルケア用途のためのフレーバー、香料、およびその他の活性成分については、形状およびサイズは、使用方法によって決定され、上記のものとは異なってもよい。

20

#### 【0133】

本発明のトリガー応答組成物は、パーソナルケア用の調節放出デバイス、活性成分および薬剤の制御された放出、センサー、画像化剤および診断剤、分離、分子認識、トレーシングデバイス、および分子生物共役アッセイとしての有用性を有する。

#### 【0134】

本発明は、本明細書に示され、かつ記載されている特定の実施形態に限定されるわけではなく、特許請求の範囲によって規定されている本発明の精神および範囲から逸脱することなく、様々な変更および修正が行なわれてもよいと理解すべきである。

30

#### 【実施例】

#### 【0135】

##### 実施例1

HASEポリマーの薄膜のトリガー応答

ガラススライド上にキャストされた薄膜の調製：約50  $\mu\text{m}$ の厚みを有するポリマー薄膜は、まずポリマーエマルジョンを0.1M NaOH水溶液で所望のpHまで予め中和し、ついでこれらのエマルジョンをガラススライド上にキャストし、60~70℃の温度で20~30分間、ホットプレート上で乾燥して調製した。

#### 【0136】

フリースタANDINGフィルム調製：ポリマーのフリースタANDINGフィルムは、1グラムの予め中和されたエマルジョンをアルミニウム秤量パン上にキャストし、120分わたって70℃で乾燥して調製した。フィルムが乾燥した後、厚み100~200  $\mu\text{m}$ のフリースタANDINGフィルムを、アルミニウム支持体から剥がした。

40

#### 【0137】

ビーカータスト：ガラススライド上にキャストされた薄膜を、それぞれ0.6%タイド(Tide)粉末洗剤溶液およびpH8.5(NaOHで調節された)の水道水中に浸漬した。機械的攪拌は、ビーカータストでは用いなかった。

#### 【0138】

様々な組成物でのフィルムの応答結果を、下記に要約する。

50

【 0 1 3 9 】

【 表 1 】

表1. 洗濯用途に適したPEL組成物

サンプル	ポリマー 組成物の pH	洗浄条件における安定性		濯ぎ洗い条件における 溶解性	
		ピーカー テスト	ターグ テスト	ピーカー テスト	ターグ テスト
組成物 A 10 シボマー BEM(ai)/60 MA/20 AA/10 MAA	4.92	安定	一部溶解	一部溶解	一部溶解
組成物 B 10 VSM-1/60 MA/20 AA/10 MAA	5.04	安定	一部溶解	溶解	溶解
組成物 C 10 VSM-1/60 EA/20 AA/10 MAA	5.2	安定	安定	溶解	溶解
組成物 D 10 VSM-1/60 EA/20 AA/10 MAA/0.2 DAP	5.2	非常に安定	安定	溶解	溶解
組成物 E 10 VSM-1/70 EA/20 AA	5.5	安定	安定	溶解せず	一部溶解

シボマー (Sipomer) BEMは、ローディア社 (Rhodia) によって供給され、その活性成分は、ベヘニル (EO)<sub>25</sub> メタクリレートである。VSM-1は、ローム・アンド・ハース (Rohm and Haas) の界面活性剤モノマー、セチルステアрил (EO)<sub>20</sub> メタクリレートである。MAは、メチルアクリレートであり、AAはアクリル酸であり、MAAはメタクリル酸であり、EAはエチルアクリレートであり、DAPはジアリルフタレートである。「溶解」という用語は、100メッシュ (φ150 μm) よりも大きいポリマー粒子が洗浄サイクル後に回収されなかったことを示している。

【 0 1 4 0 】

モノマーの選択、ポリマー電荷密度、および中和度を変えることによって、ポリマーフィルムの特性は、衣類の洗濯洗浄サイクルにおいて十分に安定であり、かつ衣類の洗濯濯

ぎ洗いサイクル条件において溶解または分散されるように調整することができる。

#### 【0141】

##### 実施例2：

様々な塩濃度下のフリースタンディングPELフィルム立方膨潤比

##### 実験：

厚み50 $\mu$ mのフリースタンディングフィルムを、室温で組成物(60BA/10Sty/12MMA/18MAA/0.5LOFA)からキャストした。これらのフィルム(1 $\times$ 1cmの寸法)を、pH12でNaCl水溶液中に入れ、各フィルムの立方膨潤比を、平衡に達した後で測定した。これらの結果を図1にまとめた。

#### 【0142】

PELフィルムは、高イオン強度水性媒質中で安定であり、より低いイオン強度において、または水で希釈した時に膨潤する。

#### 【0143】

##### 実施例3：

様々な中和度でのPEL(組成物D)のフリースタンディングフィルムのトリガー応答組成物Dエマルジョンを、0.2M NaOHの水溶液を用いて、様々な中和度まで予め中和し、これらの対応フリースタンディングフィルムのトリガー応答を、ターグ(Terg)-オートメーター(Tometer)において、洗濯サイクルについては40℃で20分間、濯ぎ洗いサイクルについては室温で5分間、下記条件下にテストした。

#### 【0144】

ターグ-オートメーターテスト：フリースタンディングフィルムを、ターグ-オートメーターテストにおいてテストした。テスト条件は次のとおりである：

A：洗浄条件；

洗剤濃度：0.6%タイド粉末洗剤；

温度：25℃；

攪拌：90RPM；

洗浄水の硬度：300ppm；

加えられた繊維物：5グラムの黒い綿布。

#### 【0145】

0.2グラムの凝固ポリマーフィルムを、ターグボット中に投与し、25℃で洗浄した。洗浄後、200メッシュよりも小さい細孔サイズのスクリーンを用いて水を回収した。

B：濯ぎ洗い条件；

温度：室温；

攪拌：90RPM；

加えられた繊維物：5グラム；

時間：5分

結果を表2にまとめる。

#### 【0146】

10

20

30



【表 2】

表2. 様々な中和度におけるPEL組成物Dのトリガー応答

中和度 (%)	エマルジョン のpH	フィルム厚み ( $\mu\text{m}$ )	洗浄中の 安定性	濯ぎ洗い中の 溶解性
0	2.3	100	一部溶解	5分後に溶解
2.5	3.8	50	一部溶解	5分後に溶解
5	4.5	50	溶解せず	5分後に溶解
7.5	4.8	50	溶解せず	5分後に溶解
15	5.2	70~90	溶解せず	5分後に溶解

BGDMAは、ブチレングリコールジメタクリレートである。

## 【0147】

これらのバリアー膜のトリガー応答は、中和度と皮膜形成特性との両方によって影響される。エマルジョンの中和度が5%またはそれ以上である時、対応エマルジョンは、より良好な皮膜形成特性を有する。したがってその結果生じた膜は、上でテストされた系中でより良い安定性を示した。

## 【0148】

## 実施例 4

水溶液中の様々な塩濃度およびイオン強度下、ガラススライド上にキャストされた薄膜としてのPEL（組成物D）の膨潤率

実験：実施例1に記載された条件下にサンプルを調製した。これらのフィルムの膨潤率を、周囲温度および40℃で、0.1Mおよび0.001M NaOH、NaCl、およびNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液中で評価した。図2および3に、これらの結果を要約する。

## 【0149】

温度のみでは、NaClおよびNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中のポリマーフィルムの膨潤率に対して小さい影響しか有していなかった。室温および40℃で、これら2つの溶液中のフィルムの膨潤率は、最小の変化を示した。温度は、0.1M NaOH溶液中のフィルムの膨潤率に対してより強い作用を示した。40℃では、フィルムが15分間NaOH溶液中に膨潤した後、ポリマーフィルムの重量を正確に測定することは不可能である。その理由は、フィルムが溶液中に既に一部溶解されているからである。組成物Dのフィルムは、同じ濃度でのNaClおよびNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中と比べて、0.1M NaOH溶液中では5倍も早く膨潤した。

## 【0150】

0.001M NaOH、NaCl、およびNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液中のPEL（組成物D）フィルムの膨潤率は、0.1M NaOH、NaCl、およびNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中の同じ

フィルムの膨潤率と比べて異なっていた。これらのフィルムは、 $\text{NaOH}$ 溶液中で当初の5分間急速に膨潤し、ついで図3に記載されている重量損失によって示されているように、ゆっくりと溶解した。 $\text{NaCl}$ および $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中のフィルムの膨潤率は、当初、より低いイオン強度環境において顕著に増加し、その後ゆっくりと溶解した。

#### [0151]

フィルムが溶液中に5分間浸漬された後、膨潤比は減少した。このことは、これらのフィルムが一部溶解されるか、あるいはスライドから落ちたことを示している。

#### [0152]

##### 実施例5

カプセル化香料の制御された放出

実験：PEL（組成物D）エマルジョンを、ホモジナイザーを用いて香料配合物と混合し、安定なエマルジョン系が得られた。フリースタンディングフィルムを、その結果生じたポリマーエマルジョンと香料配合物との混合物からキャストした。ついでこれらのフィルムを、この香料の放出をテストするために次の溶液に入れた。

a) DI水；

b) 1M  $\text{NaCl}$  溶液；

c) 5M  $\text{NaCl}$  溶液。

#### [0153]

これらのポリマーマトリックスからの香料の放出速度は、これらのフィルムを塩溶液に入れた時、有意に減少する。1ヶ月後、香料が埋め込まれたフリースタンディングフィルムは、DI水中に入れられた時その香料の大部分を完全に失い、フィルム自体は膨潤し、ばらばらに壊れた。 $\text{NaCl}$ 溶液に入れられたフィルムは無傷なままであり、依然として香料を保持する。

#### [0154]

##### 実施例6～14

追加のPEL組成物の調製

対象ポリマーエマルジョンを、20重量%ポリマー固形分まで希釈し、水酸化ナトリウムの水溶液（2%）で、水性エマルジョンのpHを10に上げて完全に中和する。これらのエマルジョンに、100ppmのFC-120湿潤補助剤を添加し、必要であれば、ポリマー固体上に造膜助剤10～20%を添加する。一般的に用いられる造膜助剤は、ドワノール（Dowanol）（登録商標）DE（ジエチレングリコールモノメチルエーテル）である。このエマルジョンのいくらかをガラスプレート上にキャストし、乾燥させる。この乾燥フィルムをテストストリップにカットする。テストの間、立方膨潤比を試験するために、これらのストリップを、長さ2cmにカットする。

#### [0155]

フィルムストリップを、少なくとも30分間60℃に維持された水浴中で、ガラスビン中の1.2%ボールド（Bold）（登録商標）洗剤溶液および0.6%タイド（登録商標）洗剤溶液中のイオン強度および塩基強度（濃度）変化へのトリガー応答についてテストする。フィルムがその後依然として無傷であるならば、ガラスビン中の洗剤溶液95%を除去し、フィルムが中性pHおよび比較的低いイオン強度の水中にどのように応答するかを評価するために、水道水と取り替える。立方膨潤比をテスト後に測定する。これはイオンおよび塩基に暴露されたフィルム長さ対キャストされたままのものとフィルム長さの立方比に等しい〔最終長さ／もの長さ〕<sup>3</sup>。

#### [0156]

##### 実施例6

この組成物は、52.5重量%メチルメタクリレート（MMA）、29.5重量%ブチルアクリレート（BA）、18重量%メタクリル酸（MAA）、および1.5重量%3-メルカプトプロピオン酸（3-MPA）の高分子電解質である。この高分子電解質は、2.5Mまたはそれ以上の $\text{NaOH}$ の水溶液中で安定であり、 $\text{NaOH}$ の濃度を1.0Mまたはそれ以下まで低下させることによって、膨潤／溶解／分散がトリガーされる。

## 【0157】

## 実施例 7

この組成物は、33重量%スチレン (Sty)、35重量%ブチルアクリレート (BA)、18重量%メチルメタクリレート (MMA)、および25重量%メタクリル酸 (MAA) の高分子電解質である。この高分子電解質は、1.0Mまたはそれ以上のNaOHの水溶液中で安定であり、NaOHの濃度を0.1Mまたはそれ以下に低下させることによって、膨潤/溶解/分散がトリガーされる。

## 【0158】

## 実施例 8

組成物 60BA/21MMA/10 2-エチルヘキシルアクリレート (HEMA)/9MAAの水溶液 (亜鉛イオンでの1%バックボーン架橋) を、水性2%NaOH溶液を用いてpH10.5に調節した。フィルムは、60℃で1.2%ボード中に4分後にバラバラに壊れ、8分後に崩壊した。フィルムは、60℃で0.6%タイド中に30分後分解寸前であった。20:1希釈 (vol:vol) でバラバラであったが、溶解も崩壊もなかった。フィルムは、60℃で0.6%ボード中に20分後にバラバラに壊れ、30分後に崩壊した。

## 【0159】

## 実施例 9

組成物 60BA/21MMA/10HEMA/9MAAの水溶液 (カルシウムイオンでの1%バックボーン架橋) を、水性2%NaOH溶液を用いてpH11.0に調節した。フィルムは、60℃で1.2%ボード中に20分後壊れやすく/脆くなり、30分後に崩壊した。フィルムは、60℃で0.6%タイド中において35分後壊れやすく/脆くなった。20:1希釈 (vol:vol) でバラバラであったが、溶解も崩壊もなかった。

## 【0160】

## 実施例 10

組成物 60BA/21MMA/10HEMA/9MAAの水溶液 (マグネシウムイオンでの1%バックボーン架橋) を、水性2%NaOH溶液を用いてpH10.5に調節した。フィルムは、60℃で1.2%ボード中に30分後崩壊した。フィルムは、60℃で0.6%タイド中に35分後膨潤したが、依然として無傷であった。20:1希釈 (vol:vol) でバラバラとなった。

## 【0161】

## 実施例 11

65重量%の60BA/21MMA/10HEMA/9MAAと35重量%の80Sty/10MMA/10AAとを含む組成物の水溶液 (亜鉛イオンでの1%バックボーン架橋) を、水性2%NaOH溶液を用いてpH10.5に調節した。フィルムは、60℃で1.2%ボード中に20分後バラバラに壊れ、35分後に崩壊した。フィルムは、60℃で0.6%タイド中に35分後膨潤したが、依然として無傷であった。20:1希釈 (vol:vol) での穏やかな撹拌によって、フィルムは壊れて20個の断片になった。溶解も崩壊もない。

## 【0162】

## 実施例 12

65重量%の60BA/21MMA/10HEMA/9MAAと35重量%の80Sty/10MMA/10AAとを含む組成物の水溶液 (カルシウムイオンでの1%バックボーン架橋) を、水性2%NaOH溶液を用いてpH11.0に調節した。フィルムは20:1希釈 (vol:vol) 時に膨潤したが、一体性を保持した。0.6%タイド洗浄液における立方膨潤比 (CSR)、CSR=4.91。タイド濯ぎ洗水中CSR=6.86。1.2%ボード洗浄液中のCSR=3.38。ボード濯ぎ洗水中CSR=5.36。

## 【0163】

10

20

30

40

50

## 実施例 13

65重量%の60BA/21MMA/10HEMA/9MAAと35重量%の80Sty/10MMA/10AAとを含む組成物の水溶液（マグネシウムイオンでの1%バックボーン架橋）を、水性2%NaOH溶液を用いてpH10.5に調節した。フィルムは20:1希釈（vol:vol）時に膨潤したが、一体性を保持した。0.6%タイド洗浄液における立方膨潤比（CSR）、CSR=6.86。タイド濯ぎ洗い水中CSR=27.0。1.2%ボールド洗浄液中のCSR=4.33。ボールド濯ぎ洗い水中CSR=9.94。

## 【0164】

## 実施例 14

50重量%の35BA/33Sty/7MMA/25MAAと50重量%の60BA/21MMA/10HEMA/10AAとを含む組成物の水溶液（亜鉛イオンでの1%バックボーン架橋）を、水性2%NaOH溶液を用いてpH10.5に調節した。組成物JLE-1983の水溶液（カルシウムイオンでの1%バックボーン架橋）を、水性2%NaOH溶液を用いてpH11.0に調節した。組成物JLE-1980の水溶液（マグネシウムイオンでの1%バックボーン架橋）を、水性2%NaOH溶液を用いてpH10.5に調節した。この亜鉛架橋フィルムは、60℃で1.2%ボールド中に20分後に崩壊した。このマグネシウム架橋フィルムは、60℃で1.2%ボールド中に35分後に崩壊した。このカルシウム架橋フィルムは、60℃で1.2%ボールド中に35分後一体性を保持していた。すべてのフィルムは、60℃で0.6%タイド中に35分後良好な一体性を有し、依然として無傷であった。20:1希釈（vol:vol）時に濯ぎ洗い水中においてはるかに多く膨潤した4つの非崩壊性フィルムはすべて、一体性を保持し、依然として無傷であった。

## 【0165】

選択されたイオン強度および塩基応答性高分子電解質組成物について、立方膨潤比を表3に示す。

## 【0166】

10

20

【表 3】

表3: イオン強度および塩基応答性高分子電解質組成物についての立方膨潤比

高分子電解質 モノマー 重量%	膨潤溶液	CSR
40 Sty/35 BA/ 9MMA/16MAA	2.5 M NaOH	1.46
	1.0 M NaOH	1.64
(Zn <sup>2+</sup> および NH <sub>3</sub> フリー)	0.25 M NaOH	2.89
	0.1 M NaOH	3.91
	水道水	11.0
40 Sty/35 BA/ 9MMA/16MAA (1 % n-DDM)	2.5 M NaOH	1.52
	1.0 M NaOH	1.73
	0.1 M NaOH	8 (フィルム崩壊)
40 Sty/35 BA/ 9MMA/16MAA (1.5 % n-DDM)	1.0 M NaOH	1.73
	0.1 M NaOH	フィルム溶解
20 Sty/35 BA/ 29MMA/16MAA (1.5 % n-DDM)	2.5 M NaOH	4.1
	0.1 M NaOH	フィルム溶解
20 Sty/35 BA/ 29MMA/16MAA	2.5 M NaOH	1.62
	1.0 M NaOH	3.21
	0.1 M NaOH	6.33
	水道水	> 30
40 Sty/35 BA/ 7MMA/18MAA	2.5 M NaOH	1.33
	1.0 M NaOH	1.42
	0.1 M NaOH	4.1
	水道水	11.02
41 Sty/34 BA/ 9MMA/16MAA	2.5 M NaOH	1.33
	1.0 M NaOH	1.62
	0.1 M NaOH	3.55
	水道水	9.6

10

20

30

40

50

【表 4】

表3の続き

33 Sty/35 BA/ 7MMA/16MAA (1 % LOFA)	2.5 M NaOH	1.39
	1.0 M NaOH	2.46
	0.1 M NaOH	7.59
	水道水	> 100
32 Sty/35 BA/ 12MMA/21MAA (0.5 % LOFA)	2.5 M NaOH	1.52
	1.0 M NaOH	2.15
	0.1 M NaOH	8.62 (溶解)
	水道水	溶解
33 Sty/35 BA/ 7MMA/25MAA (0.5 % LOFA)	2.5 M NaOH	1.71
	1.0 M NaOH	2.33
	0.1 M NaOH	急速に溶解
JLE-1937 37重量% ゼラチン	2.5 M NaOH	1.16
	1.0 M NaOH	1.62
	0.1M NaOH, フィルム	4.1
	予め中和	
	0.1M NaOH, フィルム	4.1
	非中和	
	水道水	17.6

n-DDMは、n-ドデシルメルカプタンであり、LOFAは、亜麻仁油脂脂肪酸である。

ロープレックス (R h o p l e x) (登録商標) B-1604は、ローム・アンド・ハース社の製品である。

【図面の簡単な説明】

【0167】

【図1】図1はpH12における水性NaCl溶液中のPELフリースタANDINGフィルム 40  
の立方膨潤比を示す図である。

【図2】図2は0.1M塩および塩基溶液中PEL (組成物D) フィルムの膨潤率を示す  
図である。

【図3】図3は0.001M塩および塩基溶液中PEL (組成物D) フィルムの膨潤率を  
示す図である。

【 図 1 】

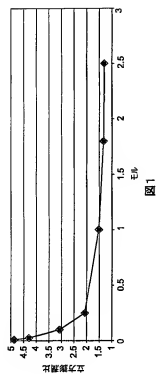


図 1

【 図 2 】

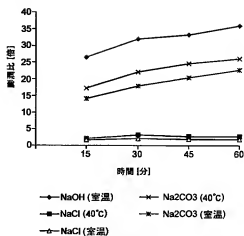


図 2

【 図 3 】

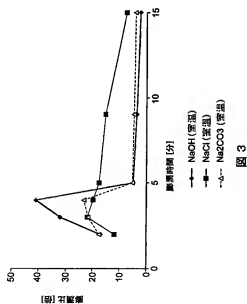


図 3

## フロントページの続き

- (72)発明者 チン－ジェン・チャン  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19002, アンブラー, ジェム・ドライブ・105
- (72)発明者 リチャード・トーマス・グレイ  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19056, レビットタウン, ニュー・ロジャーズ・ロード・1970, アパートメント・ジー24
- (72)発明者 ハイラン・クオ  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18976, ウォリントン, スタッカート・ロード・1497
- (72)発明者 バリー・ウェインSTEIN  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19025, ドレッシヤー, ブルーパード・レーン・419
- Fターム(参考) 4D075 CA31 DA11 DB31 DB32 DC30 DC38 EA07 EB14 EB20 EB22  
4G005 AA01 AB25 BA05 BA20 DC10Y DC10Z DC18W DC28X DC28Y DC28Z  
DC29X DC29Y DC29Z DC33Y DC33Z DC34Y DC34Z DC51X DD08Y DD08Z  
DD12Y DD12Z DD53Y DD53Z DD58Y DD58Z DD59Y DD59Z DE08Y EA07  
4J002 BG011 BG041 BG051 BG131 DE026 GD00 GT00 HA04 HA07



【外国語明細書】

## Title of Invention

TRIGGERED RESPONSE COMPOSITIONS

The present invention relates to compositions that are capable of producing a chemical or physical response that is triggered upon exposing the compositions to fluidized and liquid media containing one or more or a series of triggering events, each triggering event encompassing a chemical/physical process or property of the medium. In particular, it relates to regulating the stability of polyelectrolyte compositions in aqueous and non-aqueous systems by one or more triggering events in such systems that result in the dissolution, disintegration, deformation, swelling and/or dispersion of the polyelectrolyte compositions at a specified time, wherein triggering events are brought about by marked alterations in ionic strength and other chemical and/or physical changes in the system in addition to ionic strength. The present invention is further directed to devices containing triggered responsive compositions useful for the delivery of active ingredients and beneficial agents in a fluid medium to an environment of use.

It is often desirable to provide compositions and devices that deliver or provide controlled release of one or more active ingredients/beneficial agents to an environment of use.

International Publication Patent No. WO 00/17311 discloses a coated a detergent active encapsulated with a coating material which enabling a delayed release of the detergent active in to a washing solution, the coating material being insoluble in a washing solution having a pH equal to or greater than 10 at 25°C, yet being soluble in a washing solution having a pH equal to or less than 9 at 25°C. The coating materials disclosed include amines, waxes, Schiff base compounds and mixtures thereof. U. S. Patent Application Publication No. 2001/0031714 A1 discloses a laundry detergent portion having two or more deterative components of which at least two are released into the wash liquor at different times, the portion including at least one temperature or pH switch to provide controlled release of the deterative components. The switch materials disclosed include waxes, amino alkyl methacrylate copolymers and polymers containing pyridine groups.

Encapsulated active ingredients having a pH sensitive coating material to delay release of the actives, however, suffer a number of limitations. The use of pH sensitive materials to achieve triggered release of detergent actives to rinse cycle is difficult because of the problem of the active or beneficial agent prematurely leaking into the liquid environment of use. As a consequence, all or most of the actives either disperse prematurely or are subsequently removed before their intended use in the environment of interest, preventing the controlled release of the desired actives in single or multiple-environment processes or the desired actives are released in amounts that are not effective in achieving the beneficial effect of the active as a result of controlled release. In addition, it is difficult to precisely control the release of active ingredients in a complex system such as, for example, a fabric laundry system that encompasses a broad spectrum of soil containing loads, numerous ingredients, varying water purity, varying amounts of water hardness, varying wash conditions, varying detergent concentration, a broad spectrum of washing machine designs, cycle lengths, washing and rinsing temperatures practiced by users worldwide. Major disadvantages in controlling the delivery of active ingredients and/or beneficial agents associated with current controlled release materials include incompatibility of ingredients, inability to release certain active components at or within defined time periods, premature release of active ingredients, and inability to control the stability of or trigger a change in the stability of the materials employed.

The use of materials sensitive only to changes in pH to achieve a site specific delivery of an active ingredient is difficult because typically 10 to 30% of the active ingredient is released prematurely due to degradation of the materials at high pH. It is therefore desirable to provide compositions whose stability can be altered by chemically and/or physically triggered events and whose response is to effect the controlled release of a wide variety of active ingredients and beneficial agents. Inventors have discovered compositions including one or more polyelectrolytes whose stability can be altered by changes in ionic strength and compositions including one or more trigger means in addition to ionic strength would be of significant utility as triggered response barrier materials,

encapsulating agents and devices for the triggered delivery of fabric care active ingredients, personal care active ingredients, pharmaceutically beneficial agents and other related beneficial agents.

One practical solution to the problem of controlled release of one or more active ingredients/beneficial agents in an aqueous or a non-aqueous system was to use triggered response polyelectrolyte compositions whose polymer properties such as stability and solubility were a function of changes in one or more chemical and/or physical properties of the aqueous or non-aqueous system in which the polyelectrolyte was dispersed. Adjusting one or more chemical and/or physical properties of an aqueous system, such as the ionic strength, trigger the polyelectrolyte to respond by destabilizing, dissolving, disintegrating, deforming, swelling and/or dispersing in to the aqueous system. The ionic strength triggering event includes one or more changes in the ionic strength of the aqueous system. One class of triggered response compositions responds by destabilizing, dissolving, disintegrating, swelling and/or dispersing in to the aqueous system under relatively low ionic strength conditions while remaining stable and insoluble under relatively high ionic strength conditions. Alternatively, a separate class of triggered response compositions responds by remaining stable and insoluble in an altered or separate aqueous system under relatively low ionic strength conditions while destabilizing, dissolving, disintegrating, deforming, swelling or dispersing into the aqueous system under relatively high ionic strength conditions. Active ingredients and beneficial agents contained therein or encapsulated by triggered response barriers and devices constructed from such polyelectrolyte compositions are retained in order to protect such actives and agents in an aqueous system including but not limited to a fabric laundry wash cycle, an aqueous system-substrate interface such as skin, using a personal care delivery device and/or a pharmaceutical delivery device, and which then can be triggered or manipulated to produce a desired release of actives via dissolution, degradation, disintegration, swelling and/or dispersion of the polyelectrolytes during a subsequent process, such as fabric laundry rinse cycle, rinsing skin, or perspiration on skin, the chemical/physical polymer response triggered through alterations of one or more

or a series of changes in the chemical and/or physical properties of the aqueous system in addition to ionic strength including: water hardness, acid strength and concentration, base strength and concentration, surfactant concentration, pH, buffer strength and buffer capacity, temperature, hydrogen bonding, solvents, hydrogen bonding solvents, organic solvents, osmotic pressure, polymer swelling, charge density, degree of neutralization of acidic and basic functional groups, degree of quaternization of basic functional groups, dilution, viscosity, electrochemical potential, conductivity, ion mobility, charge mobility, diffusion, surface area, mechanical forces, pressure, shearing forces, radiation and combinations thereof.

#### SUMMARY

The present inventors have discovered classes of polyelectrolytes that are usefully employed in the present invention. The polyelectrolytes include carefully selected monomer compositions and specifically designed polymeric structures such that the chemical and/or physical response of the polymers is triggered by changes in one or more properties of both the polyelectrolyte and the fluidized or liquid medium in which they are in contact with (e.g. dispersed in) as a consequence of one or more parameters including: types and amounts of acidic or basic monomers, degree of neutralization of the acidic or basic monomers, types and amounts of amphoteric monomers, types and amounts of non-ionic vinyl surfactants, types and amounts of radiation responsive functional groups, types and amounts of residual unsaturated functional groups, types and amounts of chemically reactive functional groups, types and amounts of electrically responsive functional groups, types and amounts of electrochemically active functional groups, types and amounts of radiation responsive (ultraviolet, visible, infrared, X-rays) functional groups, ionic strength of the system, ion concentration in the system, the pH of the system, temperature of the system and surfactant concentration of the system.

Suitable polyelectrolytes include for example alkali soluble/swellable emulsion (ASE) polymers, hydrophobically modified alkali soluble/swellable emulsion (HASE) polymers, acid soluble/swellable emulsion polymers, hydrophobically modified acid soluble/swellable emulsion polymers, acidic

homopolymers, copolymers and salts thereof: basic homopolymers, copolymers and salts thereof: poly(quaternized amine) homopolymers, copolymers and salts thereof: amphoteric polymers: anionic, cationic and amphoteric polysaccharide homopolymers, copolymers and salts thereof: anionic, cationic and amphoteric polysaccharides derivatives: anionic, cationic and amphoteric polypeptide homopolymers, copolymers and salts thereof: anionic, cationic and amphoteric polypeptide derivatives: chemically modified polypeptide homopolymers, copolymers and salts thereof: nucleic acid homopolymers, copolymers and salts thereof: chemically modified nucleic acids, naturally derived nucleic acids, enzymes, synthetic and naturally derived proteins, gelatins, lignosulfonic acid homopolymers, copolymers and salts thereof: ionene homopolymers, copolymers and salts thereof: anionic, cationic and amphoteric polyester homopolymers, copolymers and salts thereof: anionic, cationic and amphoteric polyurethane homopolymers, copolymers and salts thereof: copolymer combinations of recited homopolymers, copolymers and salts thereof: ionic and non-ionic micelles: stoichiometric and non-stoichiometric interpolymer combinations of the recited homopolymers, copolymers and salts thereof: polymer matrices of the recited homopolymers, copolymers and salts thereof: physical blends of the recited homopolymers, copolymers and salts thereof: recited homopolymers, copolymers and salts thereof having cationic, anionic and amphoteric components grafted thereon, and combinations thereof.

Inventors have further discovered that such polyelectrolytes form effective barrier materials for dispersing, sequestering, adhering to, depositing on, surrounding, encapsulating and/or forming a matrix with one or more active ingredients in an aqueous system and that the stability of the barrier materials can be usefully manipulated to respond to changes in one or more chemical and/or physical properties of the aqueous system in addition to ionic strength including, for example, ion concentration, surfactant concentration, acid strength and concentration, base strength and concentration, pH, buffer strength and capacity, temperature, hydrogen bonding, solvents, hydrogen bonding solvents, organic solvents, osmotic pressure, polymer swelling, charge density, degree of neutralization, dilution, viscosity, electrochemical potential, conductivity, ion

mobility, charge mobility, diffusion, surface area, mechanical forces, radiation and combinations thereof.

In one embodiment, the polyelectrolyte compositions of the present invention, in an aqueous system under relatively high ionic strength conditions, are sufficiently stable and form effective barriers to contain, encapsulate and/or form a matrix with one or more active ingredients/beneficial agents. Exposing the compositions to an aqueous system under relatively low ionic strength conditions, triggers instability in the compositions such that the active ingredients are rapidly dispersed in the aqueous system. The triggered response compositions of the present invention obviate the limitations noted above and provide new compositions, devices, and processes for delivering controlled release of one or more active ingredients/beneficial agents to an environment of use.

Accordingly, there is provided a triggered response composition comprising: one or more polyelectrolytes in contact with a fluidized or liquid medium that is stable in the liquid medium that exhibits one or more chemical/physical responses wherein the chemical/physical response of the composition is triggered upon one or more ionic strength changes to the liquid medium. The polyelectrolyte comprises: (a) one or more acidic, basic or amphoteric monomers; (b) one or more non-ionic vinyl monomers; optionally, (c) one or more non-ionic vinyl surfactant monomers; and optionally (d) one or more polyethylenically unsaturated monomers or cross-linking agents, wherein the chemical/physical response of the composition in addition to ionic strength changes is dependent on one or more parameters selected from the group consisting of (i) the type and amounts of acidic monomers, (ii) the type and amounts of basic monomers, (iii) the degree of neutralization of the acidic and basic monomers, including the degree of quaternization of the basic monomers, (iv) the type and amounts of non-ionic monomers, (v) the type and amounts of non-ionic vinyl surfactant monomers, (vi) the type and amounts of polyethylenically unsaturated monomers, (vii) the type and amounts of cross-linking agents, (viii) and combinations thereof.

In one preferred embodiment, the polyelectrolyte is one or more alkali soluble/swellable emulsion polymers comprising: (a) 15-70 weight percent of one

or more acidic monomers; (b) 15-80 weight percent of one or more non-ionic vinyl monomers; (c) 0-30 weight percent of one or more non-ionic vinyl surfactant monomers; and optionally (d) 0.001-5 weight percent of one or more polyethylenically unsaturated monomers. Moreover, the polyelectrolyte compositions are stable and insoluble in an aqueous system at relatively high ionic strength and the composition disperses, dissolves, deforms, swells or degrades in an aqueous system at relatively low ionic strength or when the ionic strength of the aqueous system in contact with the composition is lowered. The aqueous system optionally contains hydrogen bonding solvents and/or organic solvents and the chemical/physical response of the composition is triggered by one or more parameters in addition to ionic strength selected from: ion concentration, surfactant concentration, acid strength and concentration, base strength and concentration, pH, buffer strength and capacity, temperature, hydrogen bonding, solvent, hydrogen bonding solvents, organic solvents, osmotic pressure, polymer swelling, charge density, degree of neutralization, dilution, viscosity, electrochemical potential, conductivity, ion mobility, charge mobility, polymer chain entanglement and the combinations thereof. Preferably, the HASE polymer comprises: (a) 20-50 weight percent of one or more acidic monomers; (b) 20-70 weight percent of one or more non-ionic vinyl monomers; (c) 2-20 weight percent of one or more non-ionic vinyl surfactant monomers; and optionally, (d) 0.05 to 0.5 weight percent of one or more polyethylenically unsaturated monomers.

In a separate embodiment, the polyelectrolyte includes one or more alkali soluble/swellable emulsion polymers comprising: (a) 15-70 weight percent of one or more acidic monomers; (b) 15-80 weight percent of one or more non-ionic vinyl monomers; and optionally (c) 0.001-5 weight percent of one or more metal cross-linking agents.

In another embodiment, the polyelectrolyte is one or more acid soluble/swellable emulsion polymers comprising: (a) one or more basic monomers; (b) one or more non-ionic vinyl monomers; (c) one or more non-ionic vinyl surfactant monomers; and optionally, (d) one or more polyethylenically

unsaturated monomers or cross-linking agents; wherein the basic monomers may be quaternized before or after polymerization.

In yet another embodiment, the polyelectrolyte is one or more amphoteric emulsion polymers comprising: (a) one or more acidic and basic monomers; (b) one or more non-ionic vinyl monomers; (c) one or more non-ionic vinyl surfactant monomers; and optionally, (d) one or more polyethylenically unsaturated monomers, metal and/or other cross-linking agents.

In a separate embodiment, the polyelectrolyte is one or more Morez@ polymers comprising: (a) 15-70 weight percent of one or more acidic monomers; (b) 15-80 weight percent of one or more non-ionic vinyl monomers; and optionally (c) 0.001-5 weight percent of one or more polyethylenically unsaturated monomers, metal and/or other cross-linking agents.

In a separate embodiment, the polyelectrolyte is one or more polymers comprising: (a) 15-70 weight percent of one or more acidic monomers; (b) 15-80 weight percent of one or more non-ionic vinyl monomers; (c) 0.5-30 weight percent of one or more polyethylenically unsaturated or functionalized vinyl monomers and optionally (d) 0.001-5 weight percent of one or more polyethylenically unsaturated monomers, metal and/or other cross-linking agents.

In a separate embodiment, the polyelectrolyte is one or more polymers comprising: (a) 15-70 weight percent of one or more basic monomers; (b) 15-80 weight percent of one or more non-ionic vinyl monomers; (c) 0.5-30 weight percent of one or more polyethylenically unsaturated or functionalized vinyl monomers and optionally (d) 0.001-5 weight percent of one or more polyethylenically unsaturated monomers, metal and/or other cross-linking agents; wherein the basic monomers may be quaternized before or after polymerization.

Secondly, there is provided a triggered response barrier composition comprising: one or more polyelectrolytes in contact with a liquid medium, wherein the barrier composition surrounds, encapsulates or forms a matrix with one or more active ingredients and is stable in the liquid medium; wherein the barrier exhibits one or more chemical/physical responses selected from



dispersing, disintegrating, degrading, dissolving, destabilizing, deforming, swelling, softening, melting, conducting electrical current, spreading, absorbing, adsorbing, flowing and combinations thereof wherein the chemical/physical response of the composition is triggered upon one or more chemical/physical changes to the liquid medium; and wherein the barrier composition is capable of releasing the active ingredients to the liquid medium as a result of the triggered response. One or more triggering events in the form of chemical/physical changes to the system in contact with or containing the polymer or the polymer itself are usefully employed in the present invention.

In one preferred embodiment, the chemical/physical changes to the liquid medium are one or more changes in ionic strength. In another embodiment, the chemical/physical changes to the liquid medium are changes in ion concentration. In another embodiment, the chemical/physical changes to the liquid medium are changes in ionic strength and pH. In another embodiment, the chemical/physical changes to the liquid medium are changes in ionic strength and temperature. In another embodiment, the chemical/physical changes to the liquid medium are changes in ionic strength, pH and temperature. In another embodiment, the chemical/physical changes to the liquid medium are changes in ionic strength and mechanical shearing forces (*e.g.* agitation, convection). In yet another separate embodiment, the chemical/physical changes to the polymer dispersed in or in contact with the liquid medium are changes in the amount and/or intensity of ultraviolet/visible radiation. In accordance with the invention, the chemical/physical changes to the polymer dispersed in or in contact with the liquid medium are a plurality of triggered chemical/physical changes in the liquid medium.

#### DETAILED DESCRIPTION

Figure 1. Depicts Cubic Swell Ratio of PEL Free-standing Films in Aqueous NaCl Solution at pH 12.

Figure 2. Depicts Swell Rates of PEL (Composition D) Films in 0.1 M Salt and Base Solutions.

Figure 3. Depicts Swell Rates of PEL (Composition D) Films in 0.001 M Salt and Base Solutions.

There is provided a device for the triggered release of one or more active ingredients to an environment of use comprising:

- (a) one or more active ingredients;
- (b) one or more additives; and
- (c) a barrier composition comprising one or more ionic strength responsive polyelectrolytes;

wherein the barrier composition surrounds, encapsulates or forms a matrix with one or more active ingredients; wherein the barrier composition is stable in a liquid medium; wherein the barrier exhibits one or more chemical/physical responses in the liquid medium; wherein the chemical/physical response of the composition is triggered upon one or more ionic strength changes to the liquid medium; and wherein the device is capable of releasing the active ingredients to the environment of use as a result of the triggered response of the barrier composition.

There is also provided a process for triggering the release of one or more active ingredients to an environment of use comprising the steps of:

- (a) surrounding, encapsulating or forming a matrix with one or more active ingredients with an ionic strength responsive barrier composition, the barrier being substantially impermeable to releasing the active ingredients when in contact with a liquid medium and remaining insoluble in the liquid medium when not triggered to respond; and
- (b) altering chemical/physical properties of the liquid medium;

wherein the barrier composition disperses, destabilizes, degrades, disintegrates, dissolves, deforms or swells and becomes substantially permeable, thereby triggering the release of the active ingredients into the environment of use.

The term "polyelectrolyte" as it relates to the present invention refers to a polymer or macromolecular compound, in contact with a liquid medium, containing a plurality of ionized and/or ionizable groups within the polymer as a result of the polymerization of one or more monomers having ionized and/or ionizable groups. The polyelectrolyte is preferably in contact with an aqueous

system or with a non-aqueous system including solvents are capable of solvating the plurality of ions that comprise the polyelectrolyte. Suitable aqueous systems include for example water, water incorporating hydrogen bonding solvents, polar solvents and organic solvents. Typical polar compounds include for example both organic and inorganic acids, bases and buffers. Typical organic solvents include but are not limited to alcohols, polyalkylene glycols, poly(alcohols), ethers, poly(ethers), amines, poly(amines), carboxylic acids, oligomeric carboxylic acids, organophosphorus compounds, and combinations thereof. A fluidized or liquid medium refers to any aqueous system, non-aqueous system or system of free flowing solids. Suitable liquid mediums include for example aqueous dispersions, aqueous solutions, aqueous dispersions containing one or more solvents and free-flowing dispersions of polymer solids. Non-aqueous systems are also usefully employed in the invention, including for example those containing solvents that can solvate ions and charged groups of polyelectrolytes.

Polyelectrolytes usefully employed in the invention include for example exclusively cationic groups, exclusively anionic groups or may be amphoteric, containing a combination of cationic and anionic groups. The individual ionized and/or ionizable components of the polyelectrolyte include for example weak or strong acidic groups, such as carboxylic, sulphonic, phosphonic and phosphinic groups respectively; strong or weak basic groups such as primary amines, secondary amines, tertiary amines, and phosphines respectively; and amphoteric groups such as amino acids and alternating acidic and basic groups of a copolymer. Suitable examples of polyelectrolytes usefully employed in the invention include for example alkali soluble/swellable emulsion (ASE) polymers, hydrophobically modified alkali soluble/swellable emulsion (HASE) polymers, acid soluble/swellable emulsion polymers, hydrophobically modified acid soluble/swellable emulsion polymers, acidic homopolymers, copolymers and salts thereof, such as polycarboxylic acids, Morez® polymers, polycarboxylates, poly(acrylic acid), poly(methacrylic acid) and polyacrylates; basic homopolymers, copolymers and salts thereof, such as polyamines, poly(amideamino) acrylates, and poly(amino)acrylamides; poly(quaternized amine) homopolymers,

copolymers and salts thereof, such as quaternized poly(amino) acrylates, amphoteric emulsion polymers such as poly(amino acids) and poly (amino acid) acrylate emulsion polymers; anionic, cationic and amphoteric polysaccharide homopolymers, copolymers and salts thereof: anionic, cationic and amphoteric polysaccharides derivatives; anionic, cationic and amphoteric polypeptide homopolymers, copolymers and salts thereof: anionic, cationic and amphoteric polypeptide derivatives; chemically modified polypeptide homopolymers, copolymers and salts thereof: nucleic acid homopolymers, copolymers and salts thereof: chemically modified nucleic acids, naturally derived nucleic acids, enzymes, synthetic and naturally derived proteins, gelatins, lignosulfonic acid homopolymers, copolymers and salts thereof: ionene homopolymers, copolymers and salts thereof: anionic, cationic and amphoteric polyester homopolymers, copolymers and salts thereof: anionic, cationic and amphoteric polyurethane homopolymers, copolymers and salts thereof: copolymer combinations of recited homopolymers, copolymers and salts thereof: physical blends of the recited homopolymers, copolymers and salts thereof: recited homopolymers, copolymers and salts thereof having cationic, anionic and amphoteric components grafted thereon, and combinations thereof. Suitable polyelectrolytes (PEL) of the present invention include both synthetic, natural and chemically modified polyelectrolytes. Preferred polyelectrolyte include alkali and acid soluble/swellable emulsion polymers, amphoteric emulsion polymers, poly(amino acid) polymers and Morez® polymers.

Synthesis of synthetic PEL including acid and alkali soluble emulsion polymers are carried out by well known and conventional methods of polymer chemistry including for example free-radical polymerization in homogeneous and heterogeneous phases, ionic polymerization, polycondensation, polyaddition and polymer modification. The isolation of preformed PEL from natural sources and/or products are carried out by conventional separation techniques including for example the chemical modification of isolated non-ionic polymer biopolymers and combinations of both methods. The chemical structures and useful properties of PEL within the scope of the present invention are further varied and altered by the synthesis of copolymers containing different amounts of ionic

and non-ionic monomer units and non-ionic vinyl surfactant monomer units. This includes hydrophobic as well as hydrophilic co-monomers, which function to impart very different properties in aqueous systems and very different intermolecular and intramolecular interactions in the aqueous systems, and very different interactions on solid surfaces and at interfaces with the aqueous systems and combinations thereof.

Synthetic PEL are prepared by methods including for example chain growth processes such as a free radical polymerization using ethylenically unsaturated monomers containing unstrained and strained ring systems via ionic processes, step growth processes and by modification of preformed polymers. Included with free radical polymerization for example are PEL homopolymers, copolymers, random copolymers, alternating copolymers, block copolymers, graft copolymers, blends of one or more homopolymers, blends of copolymers, and combinations thereof. PEL chemical structure and PEL macromolecular architecture can be controlled or modified by the various types and properties of the monomer units, including polymerization conditions such as initiators and other variables. Step-growth condensation polymerization are useful for the synthesis of natural PEL such as polypeptides and polynucleotides.

The PEL usefully employed in the present invention are characterized by one or more of the following properties/parameters including for example (i) types and amounts of acidic monomers, (ii) types and amounts of basic monomers, (iii) the degree of neutralization of the acidic and basic monomers, including the degree of quaternization of the basic monomers, (iv) the type and amounts of non-ionic monomers, (v) the type and amounts of non-ionic vinyl surfactant monomers, (vi) the type and amounts of polyethylenically unsaturated monomers, (vii) the type and amounts of cross-linking agents, (viii) PEL macromolecular architectures such as linear and branched structures, (ix) PEL electrochemical properties such as ion mobility and ionic conductivity, (x) PEL macromolecular polydispersity and related properties such as  $M_n$  and  $M_w$ , (xi) and combinations thereof.

The term "triggered response" as it relates to the present invention refers to regulating, manipulating or altering one or more chemical/physical properties

of a polymer composition in contact with a liquid medium by triggering changes in or through alteration the chemical/physical properties of the liquid medium.

Typical chemical/physical properties of the liquid medium in addition to ionic strength include for example surfactant concentration, acid strength and concentration, base strength and concentration, pH, buffer strength and capacity, temperature, hydrogen bonding, hydrogen bonding solvents, organic solvents, osmotic pressure, dilution, viscosity, electrochemical potential, conductivity, ion mobility, charge mobility, polymer chain entanglement, diffusion, surface area, emulsion particle size, mechanical forces, radiation and combinations of such parameters. The inventors have discovered that the solubility, swellability and stability response of liquid soluble/swellable triggered response polymer compositions, barrier materials and devices in the liquid medium can be triggered by altering or changing the ionic strength and/or one or more additional parameters of the liquid medium, the liquid medium preferably an aqueous or non aqueous system.

Alkali soluble/swellable emulsion (ASE) polymers are polyelectrolytes based on acid-containing emulsion polymers disclosed in U. S. Patent Nos. 3,035,004 and 4,384,096 (HASE polymers) and Great Britain Pat. No. 870,994. The inventors have discovered that adjusting the type and level of acid monomers and co-monomers in ASE and HASE polymers coupled with the degree of neutralization to achieve optimum charge density to afford polymers that are stable, having a low degree of swelling and insoluble in an aqueous system of relatively high ionic strength. The polymers can be characterized as incorporating an ionic strength trigger or referred to as ionic strength sensitive polymers. Changes in the ionic strength of the aqueous system to lower levels results in the a polymer that rapidly disperses, dissolves or swells to a significant extent in the aqueous system.

Accordingly, in a preferred embodiment, there is provided a triggered response composition comprising: one or more polyelectrolytes in contact with an aqueous system that is stable and that exhibits one or more chemical/physical responses selected from dispersing, degrading, dissolving, destabilizing, disintegrating, deforming, swelling, softening, melting, spreading, and flowing;

wherein the chemical/physical response of the composition is triggered upon one or more ionic strength changes to the aqueous system. The polyelectrolyte is one or more alkali soluble emulsion polymers comprising: (a) 15-70 weight percent of one or more acidic, basic or amphoteric monomers; (b) 15-80 weight percent of one or more non-ionic vinyl monomers; (c) 0-30 weight percent of one or more non-ionic vinyl surfactant monomers; and optionally (d) 0-5 weight percent of one or more polyethylenically unsaturated monomers.

The ASE and HASE polymers of the present invention are typically prepared using standard emulsion polymerization techniques under acidic conditions such that the carboxylic acid groups are in protonated form to insolubilize the polymer and afford a liquid emulsion. PEL of this class are also referred to as anionic PEL. When added as a liquid colloidal dispersion, the finely divided ASE polymer particles dissolve almost instantly upon pH adjustment. The degree of neutralization, the type and amounts of both acidic monomers and non-ionic surfactant groups of the HASE polymers can be controlled precisely, affording ionic strength sensitive polymers whose stability, swell properties and solubility depend on the ionic strength of the aqueous system. The polymer compositions usefully employed in the present invention include one or more trigger means, namely for example an ionic strength triggering condition. The ease of handling, metering, and dispersing ASE and HASE polymers, the rapid solubilization and optimization of charge density on neutralized acidic functional groups by controlled pH adjustment, and the highly desirable film forming and barrier properties make ASE and HASE polymers a most effective and efficient barrier composition for a wide variety of applications including regulated release devices for personal care actives, household actives, and pharmaceutically beneficial agents, encapsulating compositions, matrices and devices that effect the controlled release of beneficial agents and active ingredients, sensor materials and sensing devices, imaging and diagnostic agents, materials and devices for separations, molecular recognition, tracing and biological molecular conjugate assays.

The HASE polymers of this invention include three components, as disclosed in U. S. Patent No. 4,384,096: (a) 15-70 weight percent of one or more

acidic monomers, (b) 15-80 weight percent of one or more non-ionic vinyl monomers, (c) 0-30 weight percent of one or more non-ionic vinyl surfactant monomers, and optionally (d) 0.01-5 weight percent of one or more polyethylenically unsaturated monomers. It has been discovered that the effectiveness of ASE and HASE polymers as ionic strength and pH responsive compositions for triggered release is critically dependent on the following components: (i) the type and amounts of acidic monomers, (ii) the degree of neutralization of the acidic monomers, and (iii) the type and amounts of non-ionic vinyl surfactant monomers, (iv) the type and amounts of non-ionic vinyl surfactant monomers, (v) the type and amounts of polyethylenically unsaturated monomers, (vi) the pH of the aqueous system and (vii) combinations thereof.

The acid monomers provide the requisite ionic strength and pH responsiveness and the degree of neutralization of the acidic monomers is critical in optimizing the charge density of the acidic groups. The non-ionic vinyl monomers provide an extended polymer backbone structure and added hydrophobic balance. The non-ionic vinyl surfactant monomers provide a bound surfactant. All four components contribute to preparing ionic strength sensitive polymers and barrier compositions whose stability, swell properties and solubility depend on the ionic strength of the aqueous system. Within the stated limits, the proportions of the individual monomers can be varied to achieve optimum properties for specific triggered release applications.

The ASE and HASE polymers require 15-70 weight percent based on total monomer content of one or more acidic monomers selected from the group consisting of  $C_3-C_8$   $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated carboxylic acid monomers such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, crotonic acid, itaconic acid, fumaric acid, aconitic acid, vinyl sulfonic acids and vinyl phosphonic acids, acryloxypropionic acid, methacryloxypropionic acid, monomethyl maleate, monomethyl fumarate, monomethyl itaconate and the like and combinations thereof. Acrylic acid (AA) or methacrylic acid (MAA) or a mixture thereof are preferred. Mixtures of AA or MAA with itaconic or fumaric acid are suitable and mixtures of crotonic and aconitic acid and half esters of these and other polycarboxylic acids such as maleic acid with  $C_1-C_4$  alkanols are also suitable,



particularly if used in minor amount in combination with acrylic or methacrylic acid. For most purposes, it is preferable to have at least about 15 weight percent and most preferably from about 20-50 weight percent of acidic monomers. However, polycarboxylic acid monomers and half esters can be substituted for a portion of the acrylic or methacrylic acid, e.g., about 1-15 weight percent based on total monomer content.

To provide a stable aqueous dispersion and a desirable hydrophobic:hydrophilic balance needed for the ASE and HASE polymers of the present invention requires about 15-80 weight percent of one or more copolymerizable non-ionic monomers selected from the group consisting of  $C_2-C_{18}$   $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomers,  $C_1-C_8$  alkyl and  $C_2-C_8$  hydroxy alkyl esters of acrylic and methacrylic acid including ethyl acrylate, ethyl methacrylate, methyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, butyl acrylate, butyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxybutyl methacrylate; styrene, vinyltoluene, t-butylstyrene, isopropylstyrene, and p-chlorostyrene; vinyl acetate, vinyl butyrate, vinyl caprolate; acrylonitrile, methacrylonitrile, butadiene, isoprene, vinyl chloride, vinylidene chloride, and the like. In practice, a mono vinyl ester such as methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate is preferred.

These monomers, of course, must be copolymerizable with the acidic monomers and vinyl surfactant monomers. Normally about 15-80 weight percent, and preferably about 20-70 weight percent of nonionic vinyl monomer, based on total weight of monomers, is used in preparing ASE polymers.

The third monomer component is about 0.1-30 weight percent based on total monomer content of one or more non-ionic vinyl surfactant monomers, preferably selected from the group consisting of an acrylic or methacrylic acid ester of a  $C_{12}-C_{24}$  alkyl monoether of a polyalkylene glycol having at least 2 oxyalkylene units therein, preferably having at least 6 to 70 oxyalkylene units. More preferred are the acrylate and methacrylate surfactant esters selected from the group consisting of: alkyl phenoxy poly(ethyleneoxy)ethyl acrylates and methacrylates; alkoxy poly(ethyleneoxy)ethyl acrylates and methacrylates; wherein the ethyleneoxy unit is about 6-70. Preferable monomers may be

defined by the general formula  $H_2C=C(R)-C(O)-O(CH_2CH_2O)_nR'$  wherein R is H or  $CH_3$ , the latter being preferred, n is at least 2, and preferably has an average value of at least 6, up to 40 to 60 and even up to 70 to 100 and R' is a hydrophobic group, for example, an alkyl group or an alkyl phenyl group having 12 to 24 carbon atoms or having an average of 12 to 24 or more carbon atoms.

Typical vinyl surfactant monomers are the acrylic or methacrylic acid esters of certain nonionic surfactant alcohols. Such surfactant esters are known in the art. For example, Junas et al. U.S. Pat. No. 3,652,497 describe the use of alkylphenoxypoly(ethyleneoxy)ethyl acrylates in preparing several other polymeric surfactant thickeners. Dickstein U.S. Pat. No. 4,075,411 describes several processes for preparing such vinyl surfactant esters including the acid catalyzed condensation of commercially available nonionic polyoxyalkylene surfactant alcohols such as alkylphenoxypoly(ethyleneoxy)ethyl alcohol and block-polymeric glycols with acrylic, methacrylic, crotonic, maleic, fumaric, itaconic or aconitic acid. Alternate esterification methods including alcoholysis and transesterification are also described. Other suitable vinyl surfactant esters can be prepared from monoethers of mixed or heteropolymeric ethyleneoxypropyleneoxy-butyleneoxy polyglycols such as described in Patton U.S. Pat. No. 2,786,080. Additional surfactant alcohols which can be esterified for use herein are given in "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers" 1973, North American Edition, Allured Publishing Corp., Ridgewood, N.J. 07450.

Certain of these vinyl surfactant monomer esters, i.e., those defined by the Formula are useful in preparing the HASE polymers described herein. It is essential that the surfactant be incorporated in the liquid emulsion product by copolymerization. Advantageously the requisite surfactant esters are prepared by the direct acid catalyzed esterification of the appropriate surfactant alcohol with an excess of the carboxylic acid monomer used as Component A. The resulting mixture with excess acid can be used directly in the copolymerization provided that at least 30 percent, and preferably 50-70 percent or more, of the surfactant alcohol in the mixture is esterified. The vinyl surfactant ester can also be recovered, purified by conventional means using an appropriate inhibitor

such as hydroquinone or p-tert-butylcatechol to prevent undesired homopolymerization, and then used to prepare HASE polymers.

It has been found that the balance of acidic monomers to non-ionic monomers is an important factor in the triggered release response and performance of the resulting ASE and HASE polymers used in barrier or encapsulating compositions.

Optionally, the ASE and HASE polymers include a small amount of at least one polyethylenically unsaturated monomer, to provide a polymer having a network structure. One or more polyethylenically unsaturated monomers may be combined with the monomers during the polymerization process or may be added after the polymerization of monomers. Suitable examples include allyl methacrylate (ALMA), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), butylene glycol dimethacrylate (BGDMA), diallyl phthalate (DAP), methylenebisacrylamide, pentaerythritol di-, tri- and tetra-acrylates, divinyl benzene, polyethylene glycol diacrylates, bisphenol A diacrylates and combinations thereof. Low levels of the polyethylenically unsaturated monomers are preferred, since levels greater than about 5% by weight tend to over cross-link the polymer or provide a polymer network structure such that their effectiveness in the invention markedly decreases. Preferred amounts of the polyethylenically unsaturated monomers range from 0.01 to 5% by weight based on the total weight of the polymer, more preferably from 0.05 to 0.5% by weight based on the total weight of the polymer.

Optionally, the ASE and HASE polymers also include a small amount of at least one metal and/or alkaline earth cross-linking agent, to provide a polymer having a more rigid structure and better mechanical properties. One or more metal and/or alkaline earth cross-linking agents may be combined with the monomers during the polymerization process or may be added after the polymerization of monomers. Suitable metal and/or alkaline earth cross-linking agents include for example alkaline earth ions of calcium, magnesium and barium, transition metal ions of iron, copper and zinc. Other suitable examples such as aluminum ions are described in U. S. Patent No. 5,319,018. Preferred amounts of the metal and/or alkaline earth cross-linking agents range from 0.01

to 5% by weight based on the total weight of the polymer, more preferably from 0.05 to 0.5% by weight based on the total weight of the polymer.

Alkali soluble/swellable emulsion (ASE) polymers are polyelectrolytes based on acid-containing emulsion polymers disclosed in U. S. Patent Nos. 3,035,004 and Great Britain Pat. No. 870,994. Alkali soluble resins (ASR) are polyelectrolytes based on acid-containing polymers and conventional methods used to prepare them are described in U. S. Patent No. 5,830,957. ASR include polymers referred to as Morez® polymers. The inventors have discovered that adjusting the type and level of acid monomers and co-monomers in ASE and ASR polymers coupled with the degree of neutralization to achieve optimum charge density to afford polymers that are stable, having a low degree of swelling and insoluble in an aqueous system of relatively high ionic strength. The polymers can be characterized as incorporating an ionic strength trigger or referred to as ionic strength, base strength or dilution responsive polymers. Changes in the ionic strength, base strength or dilution of the aqueous system to lower levels results in the a polymer that rapidly disperses, dissolves or swells to a significant extent in the aqueous system.

The alkali swellable/soluble polymers of the present invention are typically prepared using standard emulsion polymerization techniques under acidic conditions such that the carboxylic acid groups are in protonated form to insolubilize the polymer and afford a liquid emulsion. When added as a liquid colloidal dispersion, the finely divided polymer particles dissolve almost instantly upon pH adjustment. Alkali swellable/soluble resins are typically prepared by a heated and pressurized reactor (also referred to as a continuous tube reactor or Morez® reactor) and conventional methods used to prepare them are described in U. S. Patent No. 5,830,957. ASR include polymers referred to as Morez® polymers. The degree of neutralization, the type and amounts of both acidic monomers and non-ionic surfactant groups of the polymers of both ASE polymers and ASR can be controlled precisely, affording ionic strength, base strength or dilution sensitive/responsive polymers whose stability, swell properties and solubility depend on the ionic strength, base strength or dilution of the aqueous system. The polymer compositions are also referred to as incorporating ionic

strength, base strength and dilution triggering conditions. The ease of handling, metering, and dispersing the polymers, the rapid solubilization and optimization of charge density on neutralized acidic functional groups by controlled pH adjustment, and the highly desirable film forming and barrier properties make alkali soluble/swellable emulsion polymers and alkali soluble/swellable resins a most effective and efficient barrier composition for a wide variety of applications including regulated release devices for floor care and household actives. Both ASE polymers and ASR are usefully employed in the present invention for preparing, processing, and/or fabricating encapsulating compositions that include at least one active ingredient/beneficial agent; whereby the chemical/physical triggers included within the encapsulated composition and activated on contact with chemical/physical changes in an environment of use (e.g. an aqueous system) effect the controlled release of beneficial agents and active ingredients to the environment of use.

The ASE polymers and ASR of this invention include the following monomer components: (a) 5-70 weight percent of one or more acidic monomers and (b) 30-95 weight percent of one or more non-ionic vinyl monomers. Optionally, the ASE polymers may include a third component (c) 0.01-5 weight percent of one or more metal cross-linking agents or one or more polyethylenically unsaturated monomers. It has been discovered that the effectiveness of the polymers as ionic strength, base strength or dilution responsive compositions for triggered release is critically dependent on the following components: (i) the type and amounts of acidic monomers, (ii) the degree of neutralization of the acidic monomers, and (iii) the type and amounts of non-ionic vinyl monomers, (iv) the type and amounts of polyethylenically unsaturated monomers or the type and amounts of metal and other cross-linking agents, (v) the pH of the aqueous system and (vi) combinations thereof.

Alkali swellable/soluble resins are typically prepared by a heated and pressurized reactor (also referred to as a continuous tube reactor or Morez® reactor) and conventional methods used to prepare them are described in U. S. Patent No. 5,830,957. Final ASR physical characteristics are dependant upon monomer content, initiator type and quantity, reaction time and reaction

temperature. ASR include polymers referred to as Morez® polymers. ASR have weight average molecular weights that range from 1,000 to 20,000. Polymer acid number can also be varied by depending upon the desired degree of water solubility or dispersibility. Resin acid numbers range from between 50 to 300. Aqueous solutions or dispersions of ASR may be prepared by simply mixing the resins with a solution of water and at least one base. The monomer feed to these reactors contains from 5 to 15% by weight solvent to control in-process viscosity. Typical solvents include but are not limited to alkylene glycols including dipropylene glycol monomethyl ether (DPM) and diethylene glycol monomethyl ether (DE). Some solvent becomes esterified in the ASR product and most of the residual solvent (@ 50% by weight) is removed by stripping. The level of incorporated solvent effects the performance of the dispersant as an aqueous emulsion or when employed as a stabilizer in an emulsion polymerization. The ASR are typically supplied as ammonia neutralized aqueous solutions, though they are also prepared as sodium hydroxide neutralized solutions as well. The resulting ASR dispersions can be formulated into dispersions or emulsions containing no volatile organic compounds (VOC). Both hydrophilic and hydrophobic ASR can be prepared. Hydrophobic monomers used to prepare hydrophobic or oil soluble ASR are described in U. S. Pat. Nos. 5,521,266 and 5,830,957. Hydrophobic monomers used to prepare hydrophobic or oil soluble ASR are described in U. S. Pat. No. 4,880,842.

Multistage ASR are also usefully employed in the present invention wherein a partially or fully neutralized ASR emulsion is used as a first stage (core stage) and a partially cross-linked to fully cross-linked ASR and/or an ASR having a substantially different Tg (typically but not exclusively higher than the core stage) is used as a second stage (shell stage). "Multiphase" polymer or resin refers to polymer particles with at least one inner phase or "core" phase and at least one outer phase or "shell" phase. The phases of the polymers are incompatible. Incompatible refers to the fact that the inner and the outer phases are distinguishable using analytical characterization techniques known to those having skill in the art. Typically, such techniques include but are not limited to electron microscopy and staining that differentiate or distinguish the phases.

The morphological configuration of the phases of the polymers or resins may be for example core/shell; core/shell with shell particles partially encapsulating the core; core/shell particles with a multiplicity of cores; core/shell with a highly cross-linked shell; core/shell with a partially or highly degree of residual unsaturated groups or chemically reactive functional groups; or interpenetrating network particles. The preparation of multistage polymers is described in U. S. Patent Nos. 3,827,996; 4,325,856; 4,654,397; 4,814,373; 4,916,171; 4,921,898; 5,521,266 and European Pat. No. EP 0 576 128 A1.

The acid monomers provide the requisite ionic strength and base strength responsiveness and the degree of neutralization of the acidic monomers is critical in optimizing the charge density of the acidic groups in both ASE polymers and ASR. The non-ionic vinyl monomers provide an extended polymer backbone structure and added hydrophobic balance. The non-ionic vinyl surfactant monomers provide a bound surfactant. All components contribute to preparing ionic strength and base strength sensitive polymers and barrier compositions whose stability, swell properties and solubility depend on the ionic strength of the aqueous system. Within the stated limits, the proportions of the individual monomers can be varied to achieve optimum properties for specific triggered release applications.

The ASE polymers and ASR require 5-70 weight percent based on total monomer content of one or more acidic monomers selected from the group consisting of  $C_3-C_8$   $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated carboxylic acid monomers such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, crotonic acid, itaconic acid, fumaric acid, aconitic acid vinyl sulfonic acids and vinyl phosphonic acids, acryloxypropionic acid, methacryloxypropionic acid, monomethyl maleate, monomethyl fumarate, monomethyl itaconate and the like, fatty acids such as lauroleic acid, myristoleic acid, palmitoleic acid, oleic acid, ricinoleic acid, linoleic acid, linolenic acid, eleostearic acid, laconic acid, gadoleic acid, arachidonic acid, erucic acid, clupanodonic acid and nisinic acid, and combinations thereof. Acrylic acid (AA), methacrylic acid (MAA) or mixtures thereof and oleic acid are preferred. Mixtures of AA or MAA with itaconic or fumaric acid are suitable and mixtures of crotonic and aconitic acid and half esters of these and other

polycarboxylic acids such as maleic acid with C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkanols are also suitable, particularly if used in minor amount in combination with acrylic or methacrylic acid. For most purposes, it is preferable to have at least about 15 weight percent and most preferably from about 5-50 weight percent of acidic monomers. However, polycarboxylic acid monomers and half esters can be substituted for a portion of the acrylic or methacrylic acid, e.g., about 1-15 weight percent based on total monomer content.

To provide a stable aqueous dispersion and a desirable hydrophobic:hydrophilic balance needed for the ASE polymers and ASR of the present invention requires about 30-95 weight percent of one or more co-polymerizable non-ionic monomers selected from the group consisting of C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated monomers, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl and C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> hydroxy alkyl esters of acrylic and methacrylic acid including ethyl acrylate, ethyl methacrylate, methyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, butyl acrylate, butyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxybutyl methacrylate; styrene, alpha-methyl styrene, vinyltoluene, t-butylstyrene, isopropylstyrene, and p-chlorostyrene; vinyl acetate, vinyl butyrate, vinyl caprolate; acrylonitrile, methacrylonitrile, butadiene, isoprene, vinyl chloride, vinylidene chloride, and the like. In practice, a mono vinyl ester such as methyl acrylate, MMA, ethyl acrylate, butyl acrylate is preferred. In the case of ASR embodiments, mixtures of styrene and mono vinyl esters as well as mixtures of mono vinyl esters are preferred.

These monomers, of course, must be co-polymerizable with the acidic monomers. Normally about 30-95 weight percent, and preferably about 45-95 weight percent of nonionic vinyl monomer, based on total weight of monomers, is used in preparing the polymers.

It has been found that the balance of acidic monomers to non-ionic monomers is an important factor in the triggered release response and performance of the resulting polymers used in barrier or compositions. It is contemplated that the polymers of the present invention have encapsulating properties in addition to having utility as barrier compositions.

Optionally, the polymers include a small amount of at least one



polyethylenically unsaturated monomer, to provide a polymer having a network structure. One or more polyethylenically unsaturated monomers may be combined with the monomers during the polymerization process or may be added after the polymerization of monomers. Suitable examples include allyl methacrylate (ALMA), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), butylene glycol dimethacrylate (BGDMA), diallyl pentaerythritol (DAP), methylenebisacrylamide, pentaerythritol di-, tri- and tetra-acrylates, divinyl benzene, polyethylene glycol diacrylates, bisphenol A diacrylates and combinations thereof. Low levels of the polyethylenically unsaturated monomers are preferred, since levels greater than about 5% by weight tend to over cross-link the polymer or provide a polymer network structure such that their effectiveness in the invention markedly decreases. Preferred amounts of the polyethylenically unsaturated monomers range from 0.001 to 5% by weight based on the total weight of the polymer, more preferably from 0.05 to 1.0% by weight based on the total weight of the polymer.

Another optional monomer component of includes a small amount of at least one metal and/or alkaline earth cross-linking agent, to provide a polymer having a more rigid structure and better mechanical properties. One or more metal and/or alkaline earth cross-linking agents may be combined with the monomers during the polymerization process or may be added after the polymerization of monomers. Suitable metal and/or alkaline earth cross-linking agents include for example alkaline earth ions of calcium, magnesium and barium, transition metal ions of iron, copper and zinc. Other suitable examples such as aluminum ions are described in U. S. Patent No. 5,319,018. Preferred amounts of the metal and/or alkaline earth cross-linking agents range from 0.01 to 5% by weight based on the total weight of the polymer, more preferably from 0.05 to 5% by weight based on the total weight of the polymer.

In a separate embodiment, there is provided a triggered response composition comprising: one or more polyelectrolytes in contact with an aqueous system that is stable and insoluble in an aqueous system at relatively high ionic strength and that exhibits one or more chemical/physical responses selected from dispersing, degrading, dissolving, destabilizing, deforming, swelling, softening,

melting, spreading, flowing and combinations thereof wherein the chemical/physical response of the composition is triggered upon one or more ionic strength changes, dilution or one or more changes in the concentration of base in the aqueous system. The preferred polymer is an ASE emulsion polymer includes one or more alkali soluble/swellable emulsion polymers comprising: (a) 15-70 weight percent of one or more acidic monomers; (b) 15-80 weight percent of one or more non-ionic vinyl monomers; and optionally (c) 0-5 weight percent of one or more metal cross-linking agents.

In another separate embodiment, there is provided a triggered response composition comprising: one or more polyelectrolytes in contact with an aqueous system that is stable and insoluble in an aqueous system at relatively high ionic strength and that exhibits one or more chemical/physical responses selected from dispersing, degrading, dissolving, destabilizing, deforming, swelling, softening, melting, spreading, flowing and combinations thereof wherein the chemical/physical response of the composition is triggered upon one or more ionic strength changes, dilution or one or more changes in the concentration of base in the aqueous system. The polyelectrolyte is one or more Morez® polymers comprising: (a) 15-70 weight percent of one or more acidic monomers; (b) 15-80 weight percent of one or more non-ionic vinyl monomers; and optionally (c) 0-5 weight percent of one or more polyethylenically unsaturated monomers or cross-linking. Suitable Morez® polymers and conventional methods used to prepare them are described in U. S. Patent No. 5,830,957.

In a separate related embodiment employing an ASE emulsion polymer, the composition is a polyelectrolyte of 52.5 weight percent methyl methacrylate (MMA), 29.5 weight percent butyl acrylate (BA), 18 weight percent methacrylic acid (MAA) and 1.5 weight percent 3-mercaptopropionic acid (3-MPA). The polyelectrolyte is stable in an aqueous solution of NaOH of 2.5 M or greater and is triggered to swell/dissolve/disperse by lowering the concentration of NaOH to 1.0 M or less.

In another separate related embodiment employing an ASE emulsion polymer, the composition is a polyelectrolyte of 33 weight percent styrene (Sty), 35.5 weight percent butyl acrylate (BA), 18 weight percent methyl methacrylate

(MMA) and 25 weight percent methacrylic acid (MAA). The polyelectrolyte is stable in an aqueous solution of NaOH of 1.0 M or greater and is triggered to swell/dissolve/disperse by lowering the concentration of NaOH to 0.1 M or less.

The ASE and HASE polymers are conveniently prepared from the above-described monomers by conventional emulsion polymerization at an acid pH lower than about 5.0 using free-radical producing initiators, usually in an amount from 0.01 percent to 3 percent based on the weight of the monomers. The free-radical producing initiators conveniently are peroxygen compounds especially inorganic persulfate compounds such as ammonium persulfate, potassium persulfate, sodium persulfate; peroxides such as hydrogen peroxide; organic hydroperoxides, for example, cumene hydroperoxide, t-butyl hydroperoxide; organic peroxides, for example, benzoyl peroxide, acetyl peroxide, lauroyl peroxide, peracetic acid, and perbenzoic acid (sometimes activated by a water-soluble reducing agent such as ferrous compound or sodium bisulfite); as well as other free-radical producing materials such as 2,2'-azobisisobutyronitrile.

The process for preparing ASE polymers of this invention includes a free radical thermal initiator or redox initiator system under emulsion polymerization conditions. Monomers suitable for the novel process include hydrophobic and hydrophilic monoethylenically unsaturated monomers which can be subjected to free radical polymerization in a straight forward manner. "Hydrophilic" refers to monoethylenically unsaturated monomers which have high water solubility under the conditions of emulsion polymerization, as described in U.S. Patent No. 4,880,842. "Hydrophobic" refers to monoethylenically unsaturated monomers which have low water solubility under the conditions of emulsion polymerization, as described in U.S. Patent No. 5,521,266.

The ASE polymers are conveniently prepared from the above-described monomers by conventional emulsion polymerization at an acid pH lower than about 5.0 using free-radical producing initiators, usually in an amount from 0.01 percent to 3 percent based on the weight of the monomers. Alkali swellable/soluble resins are typically prepared by a heated and pressurized

reactor (also referred to as a continuous flow tube reactor or Morez® reactor) at temperatures typically less than 300° C and typically less than 200 psi ( kPa) and conventional methods used to prepare them are described in U. S. Patent No. 5,830,957. Final ASR physical characteristics are dependant upon monomer content, initiator type and quantity, reaction time and reaction temperature.

Free-radical producing initiators including thermal initiators are conveniently employed for preparing HASE, ASE polymers and ASR. Suitable thermal initiators include, for example, hydrogen peroxide, peroxy acid salts, peroxodisulfuric acid and its salts, peroxy ester salts, ammonium and alkali metal peroxide salts, perborate salts and persulfate salts, dibenzoyl peroxide, t-butyl peroxide, lauryl peroxide, 2, 2'-azo bis(isobutyronitrile) (AIBN), alkyl hydroperoxides such as tert-butyl hydroperoxide, tert-amyl hydroperoxide, pinene hydroperoxide and cumyl hydroperoxide, t-butyl peroxyneodecanoate, t-butyl Peroxypivalate and combinations thereof.

Suitable oxidants of the redox initiator system include water-soluble oxidizing compounds such as, for example, hydrogen peroxide, peroxy acid salts, peroxodisulfuric acid and its salts, peroxy ester salts, ammonium and alkali metal peroxide salts, perborate salts and persulfate salts. Suitable oxidants of a redox initiator system also include water-insoluble oxidizing compounds such as, for example, dibenzoyl peroxide, t-butyl peroxide, lauryl peroxide, 2, 2'-azo bis(isobutyronitrile) (AIBN), alkyl hydroperoxides such as tert-butyl hydroperoxide, tert-amyl hydroperoxide, pinene hydroperoxide and cumyl hydroperoxide, t-butyl peroxyneodecanoate, and t-butyl peroxy-pivalate. Compounds which donate oxygen with free radical formation and are not peroxides, such as alkali metal chlorates and perchlorates, transition metal oxide compounds such as potassium permanganate, manganese dioxide and lead oxide and organic compounds such as iodobenzene, may be usefully employed in accordance with the invention as oxidants. The term "water-insoluble" oxidants means oxidizing compounds having a water solubility of less than 20 % by weight in water at 25° C. Peroxides, hydroperoxides and mixtures thereof are preferred and tert-butyl hydroperoxide is most preferred. Typical levels of oxidant range

from 0.01% to 3.0%, preferably from 0.02% to 1.0% and more preferably from 0.05% to 0.5% by weight, based on the weight of the monomer used.

Suitable reductants of the redox initiator system include reducing compounds such as, for example, sulfur compounds with a low oxidation state such as sulfites, hydrogen sulfites, alkali metal bisulfites, ketone adducts of bisulfites such as acetone bisulfite, alkali metal disulfites, metabisulfites and its salts, thiosulfates, formaldehyde sulfoxylates and its salts, reducing nitrogen compounds such as hydroxylamine, hydroxylamine hydrosulfate and hydroxylammonium salts, polyamines and reducing sugars such as sorbose, fructose, glucose, lactose and derivatives thereof, enediols such as ascorbic acid and isoascorbic acid, sulfinic acids, hydroxy alkyl sulfinic acids such as hydroxy methyl sulfinic acid and 2-hydroxy-2-sulfinacetic acid and its salts, formadinesulfinic acid and its salts, alkyl sulfinic acids such propyl sulfinic acid and isopropyl sulfinic acid, aryl sulfinic acids such as phenyl sulfinic acid. The term "salts" includes for example sodium, potassium, ammonium and zinc ions. Sodium formaldehyde sulfoxylate, also known as SSF, is preferred. Typical levels of reductant range from 0.01% to 3.0%, preferably from 0.01% to 0.5% and more preferably from 0.025% to 0.25% by weight, based on the weight of the monomer used.

The metal promoter complex of the redox initiator system includes a water-soluble catalytic metal compound in the form of a salt and a chelating ligand. Suitable metal compounds include metal salts such as, for example iron(II, III) salts such as iron sulfate, iron nitrate, iron acetate and iron chloride, cobalt(II) salts, copper(I, II) salts, chromium (II) salts, manganese salts, nickel(II) salts, vanadium salts such as vanadium(III) chloride, vanadium(IV) sulfate and vanadium(V) chloride, molybdenum salts, rhodium salts and cerium(IV) salts. It is preferred that metal compounds are in the form of hydrated metal salts. Typical levels of catalytic metal salts used in accordance with the invention range from 0.01 ppm to 25 ppm. Mixtures of two or more catalytic metal salts may also be usefully employed in accordance with the invention.

Metal complexes that promote the redox cycle in a redox initiator system must not only be soluble, but must have suitable oxidation and reduction potentials. Generally stated, the oxidant must be able to oxidize the low oxidation state of metal promoter complex (e.g.  $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ ) and conversely, the reductant must be able to reduce the high oxidation state of the metal promoter catalyst (e.g.  $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ ). The choice of a particular oxidant and reductant usefully employed in a redox initiator system for preparing aqueous emulsion polymers from two or more ethylenically unsaturated monomers depends on the redox potentials of the metal salts. In addition, the ratio of oxidant to reductant ranges from 0.1:1.0 to 1.0:0.1, depending on the redox potential of the metal salt employed. For the efficient reduction of monomer levels in an aqueous polymer dispersion prepared from one or more ethylenically unsaturated monomers, it is preferred that the chelating ligand used in combination with the soluble metal salt is a multidentate aminocarboxylate ligand having fewer than six groups available for coordination to the metal salt.

Oxidant and reductant are typically added to the reaction mixture in separate streams or as a single shot, preferably concurrently with the monomer mixture. The reaction temperature is maintained at a temperature lower than 100 °C throughout the course of the reaction. Preferred is a reaction temperature between 30 °C and 85 °C, preferably below 60°C. The monomer mixture may be added neat or as an emulsion in water. The monomer mixture may be added in one or more additions or continuously, linearly or not, over the reaction period, or combinations thereof. The type and amount of redox initiator systems may be the same or different in the various stages of the emulsion polymerization.

Optionally, a chain transfer agent and an additional emulsifier can be used. Representative chain transfer agents are carbon tetrachloride, bromoform, bromotrichloromethane, long chain alkyl mercaptans and thioesters such as n-dodecyl mercaptan, t-dodecyl mercaptan, octyl mercaptan, tetradecyl mercaptan, hexadecyl mercaptan, butyl thioglycolate, isooctyl thioglycolate, and dodecyl thioglycolate. The chain transfer agents are used in amounts up to about 10 parts per 100 parts of polymerizable monomers.

Often at least one anionic emulsifier is included in the polymerization charge and one or more of the known nonionic emulsifiers may also be present. Examples of anionic emulsifiers are the alkali metal alkyl aryl sulfonates, the alkali metal alkyl sulfates and the sulfonated alkyl esters. Specific examples of these well-known emulsifiers are sodium dodecylbenzenesulfonate, sodium disecundary-butylphenylene sulfonate, sodium lauryl sulfate, disodium dodecylphenyl ether disulfonate, disodium n-octadecylsulfosuccinamate and sodium dioctylsulfosuccinate.

Optionally, other ingredients well known in the emulsion polymerization art may be included such as chelating agents, buffering agents, inorganic salts and pH adjusting agents.

Polymerization at an acid pH lower than about 5.0 permits direct preparation of an aqueous colloidal dispersion with relatively high solids content without problems of undue viscosity and coagulant formation. The polymerization is carried out batch-wise, stepwise or continuously with batch and/or continuous addition of the monomers in a conventional manner.

The required monomers can be co-polymerized in such proportions, and the resulting emulsion polymers can be physically blended, to give products with the desired balance of properties for specific applications. Thus, by varying the monomers and their proportions, emulsion polymers having optimum properties for particular triggered response applications can be designed.

In practice it is normally desirable to co-polymerize about 15-60 weight percent based on total monomers, preferably about 20-40 weight percent of one or more acidic monomers, about 15-80 weight percent, preferably about 40-70 weight percent, of one or more non-ionic vinyl monomers and about 1-30 weight percent, preferably about 2-20 weight percent, of one or more non-ionic vinyl surfactant ester monomers. Particularly effective liquid emulsion polymer electrolytes are obtained by copolymerization of a total of about 20-50 weight percent of acrylic acid and methacrylic acid, about 40-70 weight percent of ethyl acrylate, and about 2-12 weight percent of the methacrylic ester of a  $C_{12}$ - $C_{24}$  alkoxypoly(ethyleneoxy) ethyl alcohol.

The synthesis of hydrophobically modified PEL are usefully employed in the present invention. Water-soluble/dispersible/swellable polymers incorporating hydrophobic groups are capable of aggregation and self-organization due to various hydrophobic interactions, such as the non-ionic vinyl surfactant monomer units. If they remain isotropically soluble, such PEL possess an intermediate between homogeneously dissolved PEL and extensively self-organized yet phase-separated systems including for example monolayers and vesicles. PEL with a large number of non-ionic vinyl surfactant moieties linked by a polymer backbone are micelle-forming macromolecules and have utility as triggered response compositions, barrier materials and devices in the invention. Such "micellar" PEL or "polysoaps" have been described in detail by P. Anton, P. Koeberle, and A. Laschewsky in the journal "Makromolekular Chemie", 194, pp 1ff, 1993. The synthesis of hydrophobically modified PEL can proceed the synthetic routes including for example modification of preformed macromolecules either by reaction of a hydrophilic polymer with one or more hydrophobic compounds or non-ionic vinyl monomer units or starting with a hydrophobic polymer and introducing hydrophilic moieties, copolymerization of one or more hydrophilic and hydrophobic ethylenically unsaturated monomer units, and polymerization of non-ionic surfactants containing ethylenically unsaturated groups (non-ionic vinyl surfactant monomer units), which affords PEL with the chemically best defined structures. Suitable hydrophilic and hydrophobic polymers are described in U. S. Patent No. 5,521,266. The combination of polymer and surfactant structures results in several structural architectures that can be modified. This includes for example the length and branching of the polymer side chain, the nature of the ionic "head" group, the nature of the hydrophobic "tail" group, the chemical structure and macromolecular structure of the PEL backbone, and the incorporation of flexible spacer groups, such as PEO units.

Useful compositions related to alkali soluble/swellable polymers and of utility in the present invention include poly(acidic) homopolymers, copolymers and salts thereof. Including for example polycarboxylic acids and salts thereof, polyacrylate salts, HASE, ASE, ASR, Morez® polymers and salts thereof.



Suitable examples include Morez® polymers and salts, and combinations thereof. Suitable examples of such polymers are described in U. S. Patent Nos. 4,095,035; 4,175,975; 4,189,383; 4,267,091; 4,331,572; and 5,830,597. Suitable examples of other polycarboxylic acid polymers also include poly(oxalic acid), poly((meth)acrylic acid), poly(vinyl sulfonic acid), poly(sulfonic acid), poly(sulfuric acid), poly(phosphoric acid), poly(phosphonic acid), poly(vinyl phosphonic acid), poly(maleic acid), poly(beta-malic acid), poly(glutaric acid), poly(fumaric acid), poly(lactic acid), poly(itaconic acid), poly(crotonic acid) and poly(D,L-glutamic acid). PEL of this class are also referred to as anionic PEL.

Anionic, cationic, amphoteric PEL compositions and physical blends or combinations thereof have utility in accordance with the invention as triggered response compositions, barrier materials for encapsulating, and/or surrounding and/or forming a matrix with one or more beneficial agents/active ingredients, and devices for delivering one or more beneficial agents/active ingredients to an environment of use. Environment of use includes for example a liquid medium, an aqueous system, a non-aqueous system, a free flowing solids system, a fabric washing system, a cleaning system, human and animal skin, plant matter. PEL syntheses are optimized to enhance the triggering properties, to enhance the trigger specificity, as well as the activity of the polymers in different triggered response applications and embodiments. Typical examples include alkali swellable/soluble polymers, poly(D,L-aspartic) acid, poly(amino acid) polymers, and natural and chemically modified PEL, which incorporate increased ecological and environmental compatibility/biodegradability of both PEL and PEL processes. The inventors have provided triggered response PEL including well defined chemical/physical triggers and well defined macromolecular architectures.

Synthetic methods for preparing acid soluble/swellable polymers including emulsion polymers, hydrophobically modified acid soluble/swellable polymers including emulsion polymers, poly(acidic) homopolymers, copolymers and salts thereof; poly(basic) homopolymers, copolymers and salts thereof; amphoteric homopolymers, copolymers and salts thereof including emulsion polymers,

poly(amino) acid homopolymers, copolymers and salts thereof; anionic, cationic and amphoteric polysaccharide homopolymers, copolymers and salts thereof; chemically modified anionic, cationic and amphoteric polysaccharides derivatives; anionic, cationic and amphoteric polypeptide homopolymers, copolymers and salts thereof; chemically modified anionic, cationic and amphoteric polypeptide derivatives, chemically modified naturally occurring polypeptides, chemically modified nucleic acids, synthetic nucleic acids, chemically modified enzymes, chemically modified proteins, gelatins and chemically modified gelatins, lignosulfonic acid homopolymers, copolymers and salts thereof; ionene homopolymers, copolymers and salts thereof; anionic, cationic and amphoteric polyester homopolymers, copolymers and salts thereof; chemically modified polyester derivatives both synthetic and naturally occurring; anionic, cationic and amphoteric polyurethane homopolymers, copolymers and salts thereof; chemically modified polyurethane derivatives both synthetic and naturally occurring; copolymer combinations of PEL recited, physical blends of the recited PEL polymers, PEL polymer having cationic, anionic and amphoteric components grafted thereon, is described in "Polyelectrolytes" by H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Koetz, B. Phillip, Ch. Seidel, and D. Stscherbina, Chapters 1-3, Hanser: Munich, 1994; in "Poly(acrylic acid) Thickeners" by R. Y. Lochhead, J. A. Davidson, and G. M. Thomas, in "Polymers in Aqueous Media", J. E. Glass Ed., ACS: Washington, Chapter 7, 1989; and in "Alkali-Swellable and Alkali-Soluble Thickener Technology" by G. D. Shay, in "Polymers in Aqueous Media", J. E. Glass Ed., ACS: Washington, Chapter 25, 1989.

Related PEL are cationic polymers and hydrophobically modified cationic polymers. Cationic PEL include for example acid soluble/swellable homopolymers, copolymers and salts thereof including emulsion polymers; hydrophobically modified acid soluble/swellable homopolymers, copolymers and salts thereof including emulsion polymers. Also included are un-neutralized, partially neutralized and completely neutralized PEL as well as un-quaternized, partially quaternized and completely quaternized PEL. Suitable examples of cationic PEL include amine homopolymers, copolymers and salts thereof, quaternized amine polymers, copolymers and salts thereof, poly(amino)acrylates

and salts thereof, poly(amido)amines and salts thereof, quaternized poly(amido)amines, poly(acrylate)amines and salts thereof, poly(amino)acrylate esters and salts thereof, polyacrylamides, poly(amino)acrylamides and salts thereof, quaternized poly(amino)acrylamides, poly(amino)urethanes and salts thereof, quaternized poly(amino)urethanes, poly(amino)esters, quaternized poly(amino)esters, poly(acrylate)phosphonates, phosphono-terminated polyacrylates, poly(phosphono)acrylates, poly(sulfonato)acrylates and salts thereof, polymeric ammonium salts, poly(sulfonium) salts, poly(phosphonium) salts, quaternized poly(amino) alkyl acrylates, copolymers of acid soluble and cationic PEL, physical blends of the recited PEL and cationic PEL salts thereof. Acid soluble and cationic PEL are prepared by conventional solution, suspension and emulsion polymerization. Basic groups such as amino groups and cationic moieties such as quaternary ammonium and phosphonium groups can be prepared by graft polymerization. Blends of acid soluble/swellable and/or cationic PEL homopolymers and copolymers are also usefully employed. Block, alternating and random of acid soluble/swellable and/or cationic PEL copolymers are also usefully employed in the invention. Polymerization conditions such as initiators, temperature, types and kind of ionic and non-ionic monomers as disclosed above for ASE and HASE polymers and as described above are usefully employed.

Polymeric quaternary ammonium containing PEL including ionized and ionizable nitrogen atoms in the polymer backbone are useful in the invention. They are referred in the art as ionenes and afford acid soluble and cationic PEL.

Cationic PEL also having utility are prepared from the chemical modification of polyacrylamides by the following reactions including for example base catalyzed Mannich reaction of formaldehyde and alkyl amines with polyacrylamides, reaction of polyacrylamides with an amine containing a primary and a tertiary function leading to a amino-substituted PEL with pendant tertiary amine groups, and Hofmann reaction on polyacrylamides using for example basic hypochlorite resulting in polyvinyl amino PEL. The former results in stable PEL by subsequent quaternization of the amine function. Polyacrylonitriles are usefully chemically modified in a similar manner.

The acid soluble and cationic PEL require 15-70 weight percent based on total monomer content of one or more basic and cationic monomers selected from the group consisting of  $C_3-C_8$   $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated amino monomers such as N-alkyl (amino)acrylates, N-alkyl (amino)methacrylic acid, N, N-dialkyl(amino) acrylates and methacrylates, (amino)acrylamides and methacrylamides, N-alkyl acrylamides, (vinyl)amino sulfonates and vinyl phosphonates, N-substituted (ammonium) acrylates and (ammonium) alkyl acrylates, (phosphonium) acrylates, terminally substituted phosphonium acrylates and combinations thereof. Other suitable acid soluble and cationic monomers include for example diallyldimethylammonium halides (*e.g.* chloride is referred to as DADMC), dimethylaminoethylacrylate and methacrylate, dimethylaminopropylmethacrylate, dimethylaminomethacrylamide, acryoxyethyltrimethylammonium halides, methacrylamidopropyltrimethyl ammonium halides, 3-methacryloxy(2-hydroxy)propyltrimethylammonium halides, and (3-acrylamido-3-methyl)butyltrimethylammonium halides and combinations thereof. Half esters of these and other polyethylenically unsaturated amines and polyvinyl amines with maleic acid with  $C_1-C_4$  alkanols are also suitable. For most purposes, it is preferable to have at least about 15 weight percent and most preferably from about 20-50 weight percent of basic and cationic monomers. Acid soluble/swellable emulsion polymers, hydrophobically modified acid soluble/swellable emulsion polymers can be converted to cationic and hydrophobically modified PEL using conventional acids and alkylation reactions. Cationic quaternary ammonium monomers derived from AA and MAA and their homopolymers as well as their copolymers with acrylamide are useful because of their utility in manifold applications. Monomeric N-substituted acrylamides are more expensive than N-akylaminoacrylates, but the former offer several advantages and utility including a higher reactivity of monomer units and a comparatively increased hydrolytic stability of both the monomer and PEL. Copolymers of cationic monomers such as DADMAC and one or more ethylenically unsaturated monomers including for example acrylonitrile, methylstearylallylammonium chloride, vinyl acetate, styrene, alkyl acrylates, AA, MAA, and maleic anhydride are usefully employed in the invention.

Suitable poly(amines) including poly(D, L-lysine) and poly(amideamine) are also usefully employed in the invention. Copolymers of acrylamide and DADMAC are also useful.

Copolymerization of cationic vinyl monomers with non-ionic co-monomer usefully provides PEL with variable charge density, charge strength and degrees of neutralization. Charge density can be verified by reaction of different amounts of both co-monomers in the initial co-monomer mixture or in the feed. PEL having different charge strength can be obtained using alkyl(amino) and quaternary ammonium derivatives of AA and MAA as recited above. Polymeric cationic PEL containing a pendant aromatic nucleus are useful in the invention and are obtained by polymerization of vinyl monomers including for example alkylamino styrene, (p-vinyl(benzyl) trialkylammonium halides), vinylpyrines, vinylpyridinium halides, pyrrolidones and vinylpyrrolidinium halides. Polymerization in aqueous solution requires a low pH to ensure polymer and emulsion stability, in which case the nature of the charges in the cationic PEL changes considerably by virtue of controlled partial ionization. Basic, vinyl heterocyclic monomers are also usefully employed including for example vinyl imidazole, vinyl imidazolinium, vinyl piperidine and vinyl piperdinium halides.

Useful compositions related to acid soluble/swellable polymers and of utility in the present invention are basic homopolymers, copolymers and salts thereof. Suitable example include ammonium and quaternary ammonium salts of polyamines and poly(amino)acrylates, alkyl ammonium salts of polyamines and poly(amino)acrylates, phosphonium salts of polyamines and poly(amino)acrylates, sulfonium salts of polyamines and poly(amino)acrylates, and combinations thereof.

Amphoteric PEL are usefully prepared by free radical polymerization. The presence of both anionic and cationic charges has a distinct effect on the solution state and solid state properties of these PEL. The hydrodynamic volume of an amphoteric PEL are effected by aqueous system parameters including for example pH, charge density, salt concentration, ionic strength, types and

concentrations of added salts and combinations thereof. In the absence of low molecular weight PEL a large number of PEL is not soluble in aqueous media but exists as hydrogels. The extent of such effects can be modified by incorporating one or more non-ionic monomers in to the growing PEL polymer chain. The inventors have discovered that the polymerization process are influenced by such parameters in the aqueous system. Synthesis of amphoteric PEL by free radical polymerization includes for example copolymerization of acidic and basic ethylenically unsaturated monomer units, such as acidic and basic monomer units including for example AA and alkyl(amino) acrylates. Variation of ionic strength and pH results in changes in reactivity of the ionizable monomer units, for example with unionized AA and the carboxylate ion. The classical two component copolymer is not applicable in such an instance. Polymerization of amphoteric ion-pair comonomers in solution, suspension or emulsion is also useful in the invention. Such amphoteric monomers include for example vinyl anionic monomers, which are the gegenions (counter-ions) of a vinylic cationic monomer units. Non-polymerizable ions are absent. The monomer pair is isolated and characterized. Polymerization of such ion pairs is described as a homopolymerization of a monomer incorporating two individually polymerizable ethylenically unsaturated groups by J. C. Salmone, C.C. Tsai, A. C. Watterson, and A. P. Olson in "Polymeric Amines and Ammonium Salts", Ed.: E. Goethals, Pergamon Press: New York, pp. 105 ff, 1980. the resulting PEL bulk includes equimolar amounts of cationic and anionic charges pendant along the polymer chains. The distribution of charges over the PEL is random, since the incorporated polymerized comonomers are not alternating, and additionally, not every individual polymer chain contains necessarily an equal amount of cationic and anionic monomer units. Optionally, terpolymerization of ion pair commoners with one or more non-ionic monomer units affords amphoteric PEL ionomers with enhanced rigidity by the presence of ionic interactions. Polydispersities and molecular weights depend on any solvent which affects the degree of intermolecular aggregation. Also useful for the synthesis of amphoteric PEL are polymerization of sulfobetaine and carbobetaine monomer units. The resulting PEL have a well defined arrangement of ionic

charges. The zwitterions in such PEL remain in their di-ionic form over a broader range of ionic strength and pH. Each monomer unit includes both anionic and cationic sites on the same pendant group and are readily polymerizable in aqueous systems. Such PEL tend to exhibit a hydrogel character, as evidenced by the inter- and intramolecular ionic interactions of the cationic and anionic charges. Additions of simple salts promotes water solubility/dispersity of the PEL. In contrast to the behavior of other PEL, the viscosity of the aqueous system of polymeric zwitterions increases with increasing salt concentration.

Amphoteric PEL are usefully employed in the present invention. Suitable example include are poly(amino)acids such as poly(D,L-aspartic acid), poly(glycine) and (D, L-phenyl alanine). A useful method for preparing such poly(amino)acids are the chemical modification of homopolymers and copolymers including for example aminolysis of alternating copolymers of maleic anhydride with excess diamines, affording regular polyamphoteric PEL containing amine and carboxylic groups, hydrolysis of cyclic polymers containing amide bonds in the ring, which can be readily prepared by cyclopolymerization, resulting in polyamphoteric PEL, and interactions of neighboring functional groups during Curtius-, Lossen-, Hofmann-type rearrangements on preformed polymers leading to amphoteric PEL of regular, alternating sequences, exemplified by the Hofmann degradation of polyacrylonitrile, providing a simple route to a random copolymer of AA and vinyl amine. In addition, for example, reaction of polyacrylonitrile with dicyandiamide as well as with hydroxylamine affords amphoteric PEL, which are soluble/dispersible only in acidic or basic media and high ionic strength or low ionic strength media. Between pH 3 and 9 they are insoluble in aqueous systems, forming sedimenting flocs. Such PEL have utility as for example flocculants, sequestering agents for active ingredients, encapsulation of beneficial agents and immobilization agents.

Useful acidic, basic, cationic and anionic monomers usefully employed in the invention for preparing amphoteric PEL are described above. In addition, suitable monomer units for preparing such PEL copolymers include for example

allylic and diallylamino monomers with MA and maleamic acids. Such PEL have regular alternating structures. The pH of the reaction mixture of such monomers have values corresponding to the respective isoelectric points of the resulting PEL.

Both synthetic and natural PEL are usefully employed in the present invention. Suitable natural polymers for preparing such PEL include for example polysaccharides, polysaccharide derivatives, proteins, nucleic acids and lignin. Depending on the starting natural polymers and the PEL macromolecular structure intended, PEL are obtained from such biological polymer ("biopolymers") by synthetic methods including for example isolation of a preformed PEL from the moiety (monomer unit motif) of the natural product by conventional extraction and precipitation techniques, isolation by a combination of extraction and chemical modification in order to liberate a preformed ionogenic group and/or to degrade the natural product for obtaining a soluble/swellable/dispersible PEL and derivatization of an isolated non-ionic polymer to an anionic, cationic or amphoteric PEL.

Suitable examples of amphoteric natural PEL include for example polyesters of the integral type composed of phosphoric acid and deoxyribose units, respectively, with a heterocyclic weak base attached to the carbohydrate unit, also referred to as nucleic acids. In aqueous systems, these nucleic acids usually behave as an anionic PEL with Na<sup>+</sup> ions acting as counter-ions to the phosphoric acid units with one relatively strong acid function. The variability of nucleic acid PEL macromolecular structures includes for example the choice of the type and sequence of heterocyclic weak N-bases adenine, guanine, thymine, cytosine, cysteine and uracil attached to sugar moiety of the biopolymer backbone, the choice of sugar unit, namely ribose in the case of ribonucleic acids (RNA) and deoxyribose in the case of deoxyribonucleic acids (DNA) and the biopolymer chain conformation stabilized by hydrogen bonding (H-bonding) originating from the attached heterocyclic bases to the sugar moieties.

Related to nucleic acids are teichoic acids which are also included. Teichoic acids are linear polyesters composed of phosphoric acid units and glycerol, respectively, ribitol units reacting as a diol and carrying various sugar



and amino acid constituents as side groups. The anionic character of these water-soluble/swellable/dispersible PEL results from the free acid function of the phosphoric acid units not involved in ester linkages, analogous to nucleic acids. Teichoic acids are found in a variety of microorganisms including, for example, *Lactobacillus cerabiosus* and can be isolated from them by conventional techniques.

Additional suitable natural PEL usefully employed in the invention are polypeptide and protein based PEL homopolymers, copolymers and salts thereof, and chemically modified derivatives of natural polypeptides and proteins. The monomer units of such biopolymers are  $\alpha$ -amino carbonic acids of the general formula  $\text{RCHNH}_2\text{COOH}$  which are linked via peptide bonds, namely, amide linkages between the amino and the adjacent carboxylic group. Anionic, cationic and amphoteric polyelectrolytic peptides and proteins are obtained, especially if the monomer contains additional acidic and basic functional groups. Suitable examples of amphoteric PEL usefully employed in the present include poly(aminocarboxylic acids) such as poly(D, L-aspartic acid), poly(glycine), poly(D, L-phenyl alanine), type-A gelatins, type-B gelatins and collagens. The synthesis of polyaspartic acid is described in detail in U. S. Pat. Nos. 5,057,597; 5,328,631; 5,319,145; 5,491,212; 5,380,817; 5,484,878; 5,371,170; 5,410,017; 5,459,234; 5,457,176; 5,552,514; 5,556,938; 5,554,721; 5,658,464; 5,531,934 and European Pat. Nos. EP 0 700 987; EP 0 705,794; EP 0 644 257; and EP 0 625 531.

Additional suitable natural PEL usefully employed in the invention are polysaccharide-based PEL homopolymers, copolymers and salts thereof and chemically modified derivatives. Most of natural polymer based PEL have a polysaccharide backbone, with the ionic group being chemically attached as side groups and the PEL representing the pendant type. Suitable polysaccharide-based PEL include for example cyclodextrins, glucoses, pentoses, hexoses, glucosidic derivatives (half acetals), celluloses, chemically modified celluloses, cellulose derivatives, microcrystalline celluloses, galactoses, starches, mannoses, lactoses, fructoses, sucroses, gel forming anionic galactans such as carrageenans, carrageenan fractions, agars such as agarose, chemically modified agaroses, D-

galactose and agarpectin, pectins such as poly-D-galacturonic acid and its esters, gel forming anionic galactans containing sulfate half-ester groups, such as derived from marine algae, furcellans, porphyrans, phyllophyran, and ascophyllan, alginic acids, mannuronic acids, guluronic acids, alginate salts, traganth, traganth gums having arabinose, galactose, fucose and xylose units, gum arabic, hylauronic acids such as D-glucuronic acid, PEL obtained from natural polymer products by liberation of preformed ionic sites such as pectins or chitosans, and heparins.

Polysaccharide-based PEL are mostly anionic in character and their respective macromolecular structure linear, branched, block copolymers, and blends of saccharides and other polymers. The anionic PEL are due to carboxylate and sulfate half-ester groups attached to side chains or the polymer backbone. They may also be obtained from plant tissue, animal tissue, plant extracts, animal extracts, microbial products and chitin, bone, cartilage, and cellular extracts. Cellulose-based PEL are a subclass of PEL that have utility in the present invention. Such PEL are conventionally prepared by synthetic methods including for example a two-phase system with cellulose as at least initially solid phase, esterification of cellulose affording anionic polyelectrolytic esters such as cellulose xanthogenate and cellulose phosphate esters, etherification of cellulose to afford PEL such as carboxymethylcellulose (CMC), carboxymethylcellulose, dicarboxymethyl cellulose, and sulfoethyl cellulose, epoxidation of cellulose, aminoalkylation of cellulose, oxidation of cellulose to afford PEL such as 6-carboxycellulose, anhydroglucose. Xylan-based PEL are a subclass of PEL that have utility in the present invention. Starch-based PEL are a subclass of PEL that have utility in the present invention. Suitable examples include anionic starch esters such as starch phosphates, anionic ethers, and cationic starches. Dextran-based PEL are a subclass of PEL that have utility in the present invention. Lignin-based PEL derived from wood and wood products are a cellulose related class of cross-linked PEL that have utility in the present invention.

PEL cannot be understood as a simple superposition of electrolyte and polymer properties. Whereas excluded volume effects are the only important

interaction in non-ionic polymers, the long range Coulomb interactions in PEL gives rise to a wide variety of trigger means in aqueous systems. In contrast to simple electrolytes, one type of charge is bundled together along a polymer chain, resulting in strong fields near the polymer chain even at high dilution in aqueous systems. This unique feature of PEL is useful for manipulating the ionic strength of a liquid medium to create various ionic triggers and is believed to be responsible for PEL exhibiting rod-like behavior in aqueous systems at infinite dilution and without added salts. Useful electrochemical properties of PEL are determined by the content and state of dissociation of the ionized and/or ionizable groups of the ionic macromolecules which provide useful trigger means in aqueous systems based on the following parameters including for example potentiometric triggers in the presence or absence of added salts, the degree of dissociation as a function of ionic strength (equilibria), structural triggers based on potentiometric changes, effects of added polyanions and buffers, triggers based on conductance changes, ionic strength and salt concentration dependence on conductance triggers, electrophoretic triggers based on changes in ion mobility on both macroscopic and microscope domains, adsorption triggers, Ultraviolet (UV) and visible triggers based on changes in radiation responsive functions and certain chromophores incorporated in the monomeric units of the PEL, luminescence triggers, UV and visible light triggers and fluorescence triggers.

In general, the ASE and HASE copolymer dispersions obtained have a solids content ranging from 20 to 50% by weight and the copolymer has a weight average molecular weight of about 200,000 to 10,000,000, when no polyethylenically unsaturated monomer or metal cross-linking agent is incorporated into the polymer, as determined by gel permeation chromatography (GPC). A chain transfer agent may be used to obtain weight average molecular weights down to 30,000 or lower.

The HASE copolymer products prepared by emulsion polymerization at an acid pH are in the form of stable aqueous colloidal dispersions usually with a typical milky latex appearance. Such a liquid emulsion contains the copolymer

dispersed as discrete particles having average particle diameters of about 500-300000 Å, as measured by light scattering.

In the form of a stable, aqueous colloidal dispersion at an acid pH of about 2.5-5.0 the ASE and HASE copolymers are particularly useful and have desirable film forming properties. Such aqueous dispersion may contain about 10-50 weight percent of polymer solids yet be of relatively low viscosity. Thus it is readily metered and blended with aqueous product systems. However, the dispersion is ionic strength and/or pH responsive. When the ionic strength and/or pH of the polymer dispersion is adjusted by addition of a base such as ammonia, an amine or a non-volatile inorganic base such as sodium hydroxide, potassium carbonate or the like, the aqueous mixture becomes translucent or transparent as the polymer dissolves at least partially in the aqueous phase with a concurrent increase in viscosity. This neutralization can occur in situ when the liquid emulsion polymer is blended with an aqueous solution containing a suitable base. Or if desired for a given application, pH adjustment by partial or complete neutralization can be carried out before or after blending the liquid emulsion polymer with an aqueous product.

The ASE copolymer dispersions obtained have a solids content ranging from 20 to 50% by weight and the ASE copolymer has a weight average molecular weight of about 200,000 to 10,000,000, when no polyethylenically unsaturated monomer or metal cross-linking agent is incorporated in to the polymer, as determined by gel permeation chromatography (GPC). A chain transfer agent may be used to obtain weight average molecular weights down to 30,000 or lower. The ASR aqueous dispersions obtained have a solids content ranging from 10 to 50% by weight and the ASR has a weight average molecular weight of from 1,000 to 20,000 when no polyethylenically unsaturated monomer or metal cross-linking agent is incorporated in to the polymer, as determined by gel permeation chromatography (GPC). Typical pH of ASR aqueous ammonia dispersions are between 7.0 to 9.0. ASR dispersion at an acidic pH are in the form of stable colloidal dispersions with a typical opaque appearance. Typical viscosities of ASR range between 300 and 2500 cps and have been 25 to 35 % by

weight non-volatiles. The Morez® polymers typically are prepared in the form of resins or a prepared as ammonia neutralized aqueous solutions. Such a liquid dispersion contains the copolymer dispersed as discrete particles having average particle diameters of about 5-3000 Å, as measured by light scattering. Particle size can range between 0.5 nm to 3000 µm depending on polymerization conditions and processes employed.

The ASE copolymer products prepared by emulsion polymerization at an acid pH are in the form of stable aqueous colloidal dispersions usually with a typical milky latex appearance. Such a liquid emulsion contains the copolymer dispersed as discrete particles having average particle diameters of about 500-3000 Å, as measured by light scattering. Particle size can range between 5 nm to 3000 µm depending on polymerization conditions and processes employed.

In the form of a stable, aqueous colloidal dispersion at an acid pH of about 2.5-5.0 both the ASE copolymers and ASR are particularly useful in preparing barrier materials and have desirable film forming properties. Such aqueous dispersion contain about 10-50 weight percent of polymer solids yet are of relatively low viscosity. Thus it is readily metered and blended with aqueous product systems. However, the dispersion is responsive to changes in base strength, pH, ionic strength and/or to dilution of the aqueous system. When the ionic strength and/or pH of the polymer dispersion is adjusted by addition of a base such as ammonia, an amine or a non-volatile inorganic base such as sodium hydroxide, potassium carbonate or the like, the aqueous mixture becomes translucent or transparent as the polymer dissolves at least partially in the aqueous phase with a concurrent increase in viscosity. This neutralization can occur *in-situ* when the liquid emulsion polymer is blended with an aqueous solution containing a suitable base. Or if desired for a given application, pH adjustment by partial or complete neutralization or no pH adjustment can be carried out before or after blending the liquid emulsion polymer with an aqueous product.

The glass transition temperature ("T<sub>g</sub>") of the ASE and HASE polymers typically range from -60 °C to 150 °C, preferably from -20 °C to 50 °C, the monomers and amounts of the monomers selected to achieve the desired polymer

Tg range are well known in the art. Tgs used herein are those calculated by using the Fox equation (T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Volume 1, Issue No. 3, page 123(1956)). that is, for calculating the Tg of a copolymer of monomers M1 and M2,

$$1/Tg(calc.) = w(M1)/Tg(M1) + w(M2)/Tg(M2), \text{ wherein}$$

Tg(calc.) is the glass transition temperature calculated for the copolymer

w(M1) is the weight fraction of monomer M1 in the copolymer

w(M2) is the weight fraction of monomer M2 in the copolymer

Tg(M1) is the glass transition temperature of the homopolymer of M1

Tg(M2) is the glass transition temperature of the homopolymer of M2,

All temperatures being in °K. The glass transition temperatures of homopolymers may be found, for example, in "Polymer Handbook", edited by J. Brandrup and E.H. Immergut, Interscience Publishers.

The term "liquid emulsion polymer" as applied to the ASE and HASE polymers means the polymer was prepared by emulsion polymerization even though the polymer per se may be (and generally is) a solid at room temperature but is a "liquid" emulsion polymer because it is in the form of a liquid solution or dispersion.

In a preferred embodiment of the invention, ASE and HASE polymers of are advantageous for use as barrier compositions that surround or encapsulate one or more active ingredients/beneficial agents. Two or more ASE and/or HASE polymers may be used, if desired. Of course the HASE polymers are preferably film-forming at temperatures below about 25° C., either inherently or through the use of plasticizers. It has been discovered that both ASE and HASE polymers form effective barrier materials for surrounding and/or encapsulating one or more active ingredients immersed in an aqueous system, such that the stability of the barrier materials changes by altering the ionic strength, pH, temperature, mechanical forces and the combinations thereof the aqueous system. In an aqueous system the materials are stable, forming effective barriers to contain or encapsulate one or more actives. Exposing the materials to

a subsequent aqueous system triggers instability in the materials such that the active ingredients are rapidly dispersed in the aqueous system.

In a preferred embodiment, barrier compositions prepared from one or more ASE and/or HASE polymers from impermeable membranes that surround or encapsulate one or more active ingredients, providing sufficient structural support while inhibiting the release of the beneficial agent prior to the ionic strength triggered dissolution of the barrier of the device. Aqueous system refers to any fluid or solution containing water as the principal liquid component (e.g. solutions of organic or inorganic substances particularly electrolytes, mixtures of substance in water and physiological fluids). Typically the barrier composition totally surrounds, encapsulates and/or forms a matrix with the beneficial agent/active ingredient. One or more additives may be combined with the ASE and HASE polymers to prepare a composite barrier to totally surround, encapsulate and/or form a matrix with the beneficial agent if desired. The barrier and composite barrier materials have a combination of thickness and mechanical strength so that they are disrupted by the triggered response of the ASE and HASE polymers (triggered response compositions) thus releasing the beneficial agent. Preferably the barriers are 0.1  $\mu\text{m}$  to 1 mm in thickness. Preferably the barriers are 10  $\mu\text{m}$  to 300  $\mu\text{m}$  in thickness for personal care and cleaning applications. The barrier may be a thin film, a dense film, a composite barrier, a container, a capsule, and matrix beads.

Typically, a barrier composite is composed of the triggered response polymers and polymers, biopolymers, and any other naturally occurring and synthetic material, although appropriately treated inorganic materials such as ceramics, metals or glasses may be used. The following is a preferred listing of components and additives that can be incorporated into the barrier material and device of the present invention.

Cellulose esters such as cellulose acetate, cellulose acetate acetoacetate, cellulose acetate benzoate, cellulose acetate butylsulfonate, cellulose acetate butyrate, cellulose acetate butyrate sulfate, cellulose acetate butyrate valerate, cellulose acetate caprate, cellulose acetate caproate, cellulose acetate caprylate, cellulose acetate carboxymethoxypropionate, cellulose acetate chloroacetate,

cellulose acetate dimethaminoacetate, cellulose acetate dimethylaminoacetate, cellulose acetate dimethylsulfamate, cellulose acetate dipalmitate, cellulose acetate dipropylsulfamate, cellulose acetate ethoxyacetate, cellulose acetate ethyl carbamate, cellulose acetate ethyl carbonate, cellulose acetate ethyl oxalate, cellulose acetate furoate, cellulose acetate heptanoate, cellulose acetate heptylate, cellulose acetate isobutyrate, cellulose acetate laurate, cellulose acetate methacrylate, cellulose acetate methoxyacetate, cellulose acetate methylcarbamate, cellulose acetate methylsulfonate, cellulose acetate myristate, cellulose acetate octanoate, cellulose acetate palmitate, cellulose acetate phthalate, cellulose acetate propionate, cellulose acetate propionate sulfate, cellulose acetate propionate valerate, cellulose acetate p-toluene sulfonate, cellulose acetate succinate, cellulose acetate sulfate, cellulose acetate trimellitate, cellulose acetate tripropionate, cellulose acetate valerate, cellulose benzoate, cellulose butyrate naphthylate, cellulose butyrate, cellulose chlorobenzoate, cellulose cyanoacetates, cellulose dicaprylate, cellulose dioctanoate, cellulose dipentanoate, cellulose dipentanolate, cellulose formate, cellulose methacrylates, cellulose methoxybenzoate, cellulose nitrate, cellulose nitrobenzoate, cellulose phosphate (sodium salt), cellulose phosphinates, cellulose phosphites, cellulose phosphonates, cellulose propionate, cellulose propionate crotonate, cellulose propionate isobutyrate, cellulose propionate succinate, cellulose stearate, cellulose sulfate (sodium salt), cellulose triacetate, cellulose tricaprylate, cellulose triformate, cellulose triheptanoate, cellulose triheptylate, cellulose trilaurate, cellulose trimyristate, cellulose trinitrate, cellulose trioctanoate, cellulose tripalmitate, cellulose tripropionate, cellulose trisuccinate, cellulose trivalerate, cellulose valerate palmitate and combinations thereof. Cellulose ethers such as 2-hydroxybutyl methyl cellulose, 2-hydroxyethyl cellulose, 2-hydroxyethyl ethyl cellulose, 2-hydroxyethyl methyl cellulose, 2-hydroxypropyl cellulose, 2-hydroxypropyl methyl cellulose, dimethoxyethyl cellulose acetate, ethyl 2-hydroxyethyl cellulose, ethyl cellulose, ethyl cellulose sulfate, ethylcellulose dimethylsulfamate, methyl cellulose, methyl cellulose acetate, methylcyanoethyl cellulose, sodium carboxymethyl 2-hydroxyethyl cellulose, sodium carboxymethyl cellulose. Polycarbonates.



Polyurethanes. Polyvinyl acetates. Polyvinyl alcohols. Polyesters. Polysiloxanes such as poly(dimethylsiloxane) and Polyaminoacids such as polyaspartic acid. Polyacrylic acid derivatives such as polyacrylates, polymethyl methacrylate, poly(acrylic acid) higher alkyl esters, poly(ethylmethacrylate), poly(hexadecyl methacrylate-co-methylmethacrylate), poly(methylacrylate-co-styrene), poly(n-butyl methacrylate), poly(n-butyl-acrylate), poly(cyclododecyl acrylate), poly(benzyl acrylate), poly(butylacrylate), poly(secbutylacrylate), poly(hexyl acrylate), poly(octyl acrylate), poly(decyl acrylate), poly(dodecyl acrylate), poly(2-methyl butyl acrylate), poly(adamantyl methacrylate), poly(benzyl methacrylate), poly(butyl methacrylate), poly(2-ethylhexyl methacrylate), poly(octyl methacrylate), acrylic resins. Polyethers such as poly(octyloxyethylene), poly(oxyphenylethylene), poly(oxypropylene), poly(pentyloxyethylene), poly(phenoxy styrene), poly(secbutoxyethylene), poly(tert-butoxyethylene), copolymers thereof and polymer blends thereof.

Typical naturally occurring materials include: insect and animal waxes such as chinese insect wax, beeswax, spermaceti, fats and wool wax; vegetable waxes such as bamboo leaf wax, candelilla wax, carnauba wax, Japan wax, ouricury wax, Jojoba wax, bayberry wax, Douglas-Fir wax, cotton wax, cranberry wax, cape berry wax, rice-bran wax, castor wax, indian corn wax, hydrogenated vegetable oils (e.g., castor, palm, cottonseed, soybean), sorghum grain wax, Spanish moss wax, sugarcane wax, caranda wax, bleached wax, Esparto wax, flax wax, Madagascar wax, orange peel wax, shellac wax, sisal hemp wax and rice wax; mineral waxes such as Montan wax, peat waxes, petroleum wax, petroleum ceresin, ozokerite wax, microcrystalline wax and paraffins; and synthetic waxes such as polyethylene wax, Fischer-Tropsch wax, chemically modified hydrocarbon waxes including polyethyleneglycolated waxes and cetyl esters wax.

In a preferred embodiment, the ionic strength trigger is an ionic strength sensitive barrier composition surrounding the ingredients, the barrier substantially impermeable to releasing the active ingredients to the aqueous system and remaining insoluble in the aqueous system at relatively high ionic strength (for example, equivalent to 0.01 M sodium carbonate or greater), the

barrier becoming soluble in an aqueous system at relatively lower ionic strength (for example, equivalent to less than 0.01 M sodium carbonate) and effecting the rapid release of the active ingredients.

The triggered response composition in the barrier material or the device is usefully employed in the invention in form of, for example, polymer particles, a film, a coating, a tablet, capsule, pellet, sachet, matrix beads, and encapsulated polymer granules or supported on a substrate. Suitable substrates include for example films, non-woven textiles, woven textiles, solids, paper, fabric, and skin. The ionic strength responsive trigger means is provided in a capsule or tablet by for example bonding, encasing, friction fitting, partially encasing the barrier material, for example, either as an adhesive, joining portions of the barrier, as an outer coating, or forming encapsulated particles and co-granulated particles together to form the capsule or tablet. The ionic strength responsive trigger means in the aqueous system causes bursting of the device followed by release of one or more beneficial agents/active ingredients.

Optionally, the ionic strength responsive barrier materials are trigger response polymer blends or they are blended with an inert non-dissolving material. By inert is meant a material that is not substantially affected by a change in ionic strength and/or pH in the triggering range. By altering the proportion of a ionic strength and pH-responsive material to one or more inert non-dissolving materials, the time lag subsequent to triggering and prior to release may be controlled. The inert non-dissolving material is added to further provide mechanical strength and stability to the barrier material or device during use (for example, after the polymer and barrier swells) or storage. Typical inert non-dissolving material usefully employed in the invention is listed the materials described as additives to the barrier material or device. Preferably, the inert material is selected from the list of additives given above.

The term beneficial agent refers to substances for which it is desirable and/or advantageous to triggered delivery into an environment of use. Beneficial agents include those agents in the form of a gas, solid or liquid state.

The term beneficial agent refers to substances for which it is desirable and/or advantageous to control delivery into an environment of use. Examples of

such substances include: detergent additives and cleaning additives including, for example, fabric softeners, fabric softener formulations, cationic and anionic surfactants, scale controllers, anti-foaming agents, buffers, amphoteric additives, builders, bleaches, organic additives, inorganic additives, whiteners, dyestuffs, stain removers, water hardness agents, reductants, oxidants, optical brighteners, UV protective agents, wrinkle reducing agents, gray-inhibitors, soil repellants, oil-absorbing polymers, waterproofing polymers, active-retaining polymers, redeposition agents, anti-redeposition agents, polymers which inhibit the formation of soil and oily materials, detergent additive formulations, biocidal compositions and formulations, antimicrobial compositions and formulations, activating agents, stabilizing agents, polymers with special detergent properties such as co-builders and anti-redeposition agents, pH controlling agents, enzymes, enzyme inhibitors, disinfectants, personal care agents, water softening agents, absorbants, flavor, fragrances, personal care actives and pharmaceutically effective agents. Suitable examples of pharmaceutically effective agents/beneficial agents are described in U. S Pat. No. 5,358,502.

Although any mixture of the above ingredients may be used that satisfactorily delivers the beneficial agent, typically the ionic strength-trigger means is 0.01% to 50% by weight of the device and the barrier including ionic strength-trigger means is typically 1% to 30% of the device. Preferably the ionic strength-trigger means is 0.1% to 20% of the device and the membrane, including ionic strength-trigger means, is 1% to 20% of the device. The amount of beneficial agent is the amount that is sufficient to achieve the desired effect (e.g., cleaning effect, softening effect personal care effect, and combinations thereof). The remainder weight can be made up of any desired formulation ingredients (described above) and other additives.

The devices of the invention preferably contain a solid beneficial core or a liquid beneficial core. Optionally, the devices of this invention can also be administered within a capsule comprising a water-soluble wall. For example, the devices can be manufactured to be of suitable size for inclusion either singularly or multiply within a gelatin capsule such that when the capsule dissolves the device(s) are released into the environment of use. While the devices to be

included within a capsule can be of a variety of shapes, a preferred shape for such devices is spherical or substantially spherical. The exact number and size of such devices can and will be determined according to a variety of well known factors. For example, the environment of use, the beneficial agent or agents, the amount of beneficial agent and the rate of release are all factors to be considered in determining the size, shape, and number of devices to be included in such capsules as well as the composition of the capsule.

The devices of this invention having the above described desired characteristics may be made using the above described materials using the following processes and other conventional methods.

Capsule formulations may be prepared by forming a cap and body of the above-described polymers. In a conventional fashion, the triggered response polymers may be molded into the desired shapes and sintered or dip-coated (in a similar fashion to the way hard gelatin capsules are made). Preferably they are by conventional coating techniques including, for example, spray coating, wurster coating and pan coating. Alternatively, hard gelatin capsules may be coated with the barrier coating. These capsule bodies and caps are then filled with the beneficial agent in the form of a gas, liquid or solid and other excipients (e.g., osmagent, swellable component) using standard capsule filling techniques. Then the capsule is sealed with the desired ionic strength-responsive material and assembled. This may be performed using conventional capsule-sealing equipment.

Tablets may be prepared using conventional processes and conventional tableting and tablet-coating equipment. The tablet cores can be made by direct compression of the beneficial agent and other desired excipients (e.g., osmagent swellable material) or other common tableting methods. To minimize incompatibilities or provide a suitable substrate for the barrier coating, the tablets may first be coated with a water-soluble pre-coat. The pre-coat may consist of sugars, salts, soluble cellulose derivatives or other water-soluble materials.

The tablet cores are coated with either a dense triggered response barrier material or composite using conventional coating techniques. These films can be applied using conventional equipment such as fluid-bed coaters, pan-coaters, Wurster coaters, spray-dryers or by dip-coating.

In one preferred embodiment, the barrier composition is stable and insoluble in an aqueous system at relatively high ionic strength; wherein the barrier exhibits one or more chemical/physical responses selected from dispersing, disintegrating, dissolving, destabilizing, deforming, swelling, softening, flowing and combinations thereof; wherein the chemical/physical response of the composition is triggered upon one or more ionic strength changes to the aqueous system; wherein the device is capable of releasing the active ingredients to the aqueous system as a result of the triggered response of the barrier composition; wherein the device is prepared using coating technology selected from the group consisting of fluid bed spray coating, Wurster coating, Pan coating and co-extrusion, coacervation, spray drying and spray chilling; and optionally, wherein one or more beneficial liquid ingredients are co-granulated with one or more solid active ingredients in the form of solid granules, pellets, tablets, encapsulated granules, sachets, matrix beads and capsules.

One or more layers or coatings of an ionic strength responsive material is applied over on tablet cores. The coatings may be applied using standard coating methods analogous to those described to apply the barrier coating.

Beads, granules or multiparticulates may be prepared by analogous methods to those used to prepare tablets.

Barrier compositions prepared from one or more ASE and HASE polymers form impermeable barriers that surround, encapsulate and/or form a matrix with one or more active ingredients, providing sufficient structural support while inhibiting the release of the beneficial agent prior to the triggered dissolution or dispersion of the barriers of the device. Aqueous system refers to but not limited to a solution containing water as the principal liquid component (e.g., solutions of organic or inorganic substances particularly electrolytes and surfactant mixtures of substance in water). Typically the barrier composition totally surrounds, encapsulates and/or forms a matrix with the beneficial agent/active

ingredient or forms an impermeable matrix of the barrier composition and the beneficial agent/active ingredient. The impermeable barrier membrane material has a combination of thickness and mechanical strength so that it will be sufficiently stable at predetermined system including but not limited to a heavy duty liquid (HDL) formulation or fabric laundry wash cycle and will rapidly disrupt and release the beneficial ingredients once the desired triggered release environment has been generated. Preferably the impermeable barrier membrane is 5  $\mu\text{m}$  to 300  $\mu\text{m}$  in thickness for household and personal care applications, such as fabric care laundry application. The impermeable barrier membrane may be a dense film, a composite membrane, asymmetric in structure, etc. The preferred particle size of the impermeable matrix beads of the barrier composition and the beneficial agent/active ingredient 20 to 5000  $\mu\text{m}$ . Typically the device of the barrier composition material and the beneficial ingredients is composed of emulsion polymers and personal care and household care actives including but not limited to fabric care actives, fragrances and pharmaceutically beneficial agents.

In one preferred embodiment, the selected group of ASE and HASE polymers in any structural form may be used as the ionic strength trigger means; or in addition to an ionic strength trigger means, a pH, surfactant concentration level, temperature, mechanical force and the combinations of thereof, trigger means that maintains the integrity of the device until triggered by a solution of the desired conditions. The trigger device may be for example an impermeable dense coating membrane or an impermeable matrix. Preferably, the trigger device provides sufficient structural support and optionally, is impermeable to water, which inhibits the core from contacting with the aqueous system, and releasing the beneficial agent until triggered. Typically the trigger device is selected from a group of ASE, ASR and HASE barrier compositions surrounding the ingredients, the barrier substantially impermeable to releasing the active ingredients to the aqueous system and remaining insoluble in the aqueous system at a predetermined conditions, the barrier becoming soluble or dispersible or disintegrates in an aqueous system when the ionic strength changes; and in addition to ionic strength changes, changes in pH, temperature,

surfactant concentration level, mechanical force and the combinations of thereof changed, effecting the rapid release of the active ingredients.

Typically the barrier materials are insoluble solids in an aqueous system. In a fabric care embodiment, the barrier materials are insoluble solids in an aqueous system including but not limited to fabric laundry wash cycle, and then they dissolve (or degrade, swell and disperse) when the ionic strength changes; and in addition to ionic strength changes, changes in pH, surfactant concentration level, temperature, mechanical forces and the combinations of thereof, in the system.

The devices of this invention having the above described desired characteristics may be made using the above described materials using the following processes and other conventional techniques and methods. Conventional techniques and typical pharmaceutical actives used for preparing pharmaceutical and/or personal care delivery devices include, for example, those disclosed in U. S. Patent No. 5,358,502.

In one preferred embodiment of the present invention, one or more beneficial ingredients are encapsulated with impermeable membranes of one or more barrier compositions via conventional coating technology, including but not limited to fluid bed spray coating, Wurster coating, Pan coating, etc. The beneficial ingredients in liquid states can be co-granulated with other solid form active ingredients to form solid granules or tablets prior to coating process or it can be incorporated along or else together with other active ingredients into a capsule made from a water soluble polymer such as, for example, gelatin. A filled gelatin capsule of this kind of beneficial ingredients is then provided with the coating comprising of barrier compositions. The coating may be made sufficiently thick so that it will be sufficiently stable in wash cycle and rapidly dispersed to release beneficial ingredients in rinse cycle.

In order to ensure that the coating of the barrier compositions does not dissolve in the earlier steps of the washing or cleaning operation, for example, at the beginning of the main wash cycle in the case of machine laundry washing, the stability of the barrier compositions membrane can be controlled by adjusting the degree of neutralization of the barrier compositions so that it will be

insoluble at the early beginning of the wash cycle when detergent has not dissolved, then upon neutralization by the aqueous system after the dissolution of detergent, the barrier membrane will remain stable in wash cycle and rapidly dissolved or dispersed in rinse cycle.

In another preferred embodiment of the present invention, one or more beneficial ingredients are encapsulated with impermeable membranes of one or more barrier compositions or an impermeable matrix of one or more beneficial ingredients and one or more barrier compositions via emulsion polymerization, suspension polymerization, and micro-suspension polymerization. Depending on which polymerization process is employed, the particle size of the final encapsulated particles or matrix particles is between 0.01 to 1000  $\mu\text{m}$ .

In another preferred embodiment of the present invention, one or more beneficial ingredients are encapsulated with one or more barrier compositions to form polymeric matrix beads. The matrix beads have the same actives in the cores as are described above and surrounded by a solid polymer protective shell formed during the solidification process by either spray drying or spray chilling or by precipitating with inorganic salt solution such as  $\text{CaCl}_2$  or  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Likewise the beads are preferably about 10 to 5000  $\mu\text{m}$  big. The matrix beads made of polymer barrier compositions and beneficial ingredients contain 5 to 80% polymer barrier composition, 5 to 75% beneficial ingredients and 0 to 10% aids including surfactants. Preferably, the matrix beads should contain 5 to 50% ASE barrier polymers, 20 to 75% beneficial ingredients and 0 to 10% aids including surfactants.

The device shape and dimensions can vary based on the particular application (e.g., tablets, beads or capsules). The shape and size may also vary depending on the application so that for example the tablet is suitable depending on the quantity and rate of beneficial agent releasing which vary based on the application. Preferably, the tablet is 0.5 to 20 mm in diameter and the beads are 5  $\mu\text{m}$  to 5 mm in diameter. However, typical device dimensions range from about 1 cm to about 2.5 cm in length and about 0.3 cm to about 1 cm in diameter for personal care and household applications. For other applications, such as flavors, fragrances, and other active ingredients for household and personal care



applications, shapes and sizes will be determined by the method of use and may be different from those listed above.

Triggered response compositions of the present invention have utility as regulated release devices for personal care, controlled release of active ingredients and pharmaceutical agents, sensors, imaging and diagnostic agents, separations, molecular recognition, tracing devices and molecular biological conjugate assays.

It should be understood that the invention is not limited to the particular embodiments shown and described herein, but that various changes and modifications may be made without departing from the spirit and scope hereof as defined by the following claims.

#### EXAMPLE 1

##### Triggered Response of Thin films of HASE polymers:

Thin films cast on glass slides preparations: Polymer thin films with thickness of about 50 $\mu$ m were prepared by first pre-neutralizing polymer emulsion to desired pH with 0.1 M NaOH aqueous solution, then casting the emulsions onto glass slides, and drying on a hot plate with the temperature range from 60 to 70°C for 20 to 30 minutes.

Free standing films preparation: Polymer free standing films were prepared by casting 1 gram pre-neutralized emulsion onto an aluminum weighing pan and drying at 70°C oven for 120 minutes. After the film was dry, free standing film with thickness of 100 to 200  $\mu$ m was peel off from the aluminum substrate.

Beaker test: Thin films cast on glass slides were immersed into 0.6% Tide powder detergent solution and tap water with pH 8.5 (adjusted with NaOH), respectively. No mechanical agitation was applied in beaker test.

The response results of films with different compositions are summarized as following:

Table 1. PEL compositions suitable for laundry applications

Samples	Polymer composition pH	Stability in washing conditions		Solubility in rinse conditions	
		Beaker Test	Terg Test	Beaker Test	Terg Test
Composition A 10 Sipomer BEM(ai)/60 MA/20 AA/10 MAA	4.92	stable	partially dissolved	partially dissolved	partially dissolved
Composition B 10 VSM-1/60 MA/20 AA/10 MAA	5.04	stable	partially dissolved	dissolved	dissolved
Composition C 10 VSM-1/60 EA/20 AA/10 MAA	5.2	stable	stable	dissolved	dissolved
Composition D 10 VSM-1/60 EA/20 AA/10 MAA//0.2 DAP	5.2	very stable	stable	dissolved	dissolved
Composition E 10 VSM-1/70 EA/20 AA	5.5	stable	stable	Did not dissolve	partially dissolved

Sipomer BEM is supplied by Rhodia and its active ingredient is behenyl (EO)<sub>25</sub> methacrylate.

VSM-1 is a Rohm and Haas surfactant monomer, Cetyl-stearyl (EO)<sub>20</sub> methacrylate. MA is methyl acrylate, AA is acrylic acid, MAA is methacrylic acid, EA is ethyl acrylate, and DAP is diallyl phthalate. The term "dissolved" indicates no polymer particles larger than 100 mesh (@ 150 um) were collected after a washing cycle.

By changing the monomer selections, polymer charge density and degree of neutralization, the properties of polymer films can be tuned to be

sufficiently stable in fabric laundry wash cycle and dissolve or dispersed in fabric laundry rinse cycle conditions.

#### EXAMPLE 2:

Free-standing PEL Film Cubic Swelling Ratio Under Different Salt Concentrations

Experimental:

Free-standing films with thickness of 50  $\mu\text{m}$  were cast from a composition (60BA/10Sty/12MMA/18MAA/0.5LOFA) at room temperature. The films (dimensions of 1x1 cm) were placed in NaCl aqueous solution at pH 12, the cubic swell ratio of each film was measured after it reaches equilibrium. The results were summarized in Figure 1.

PEL films are stable in high ionic strength aqueous media and swell at lower ionic strength or upon dilution with water.

#### EXAMPLE 3 :

Triggered Response of Free-standing Films of PEL (Compositions D) with Different Degree of Neutralization.

Composition D emulsions were pre-neutralized with an aqueous solution of 0.2 M NaOH to different degree of neutralization, the triggered response of their correspondent free standing films were tested in Terg-O-Tometer at 40°C for 20 minutes for wash cycle and at room temperature 5 minutes for rinse cycle under the following conditions:

Terg-O-Tometer test: Free standing films were tested in a Terg-O-Tometer. Test conditions are the following:

A: wash conditions:

Detergent concentration: 0.6% Tide powder detergent;

Temperature: 25°C;

Agitation: 90 RPM;

Hardness of the wash water: 300 ppm.

Fabric added: 5 gram black cotton cloth.

0.2 gram of coagulated polymer films was dosed in the Terg pot and washed at 25°C. After wash, water was collected using a screen with pore size smaller than 200 mesh.

B: Rinse Conditions:

Temperature: Room temperature;

Agitation: 90 RPM;

Fabric added: 5 gram;

Time: 5 minutes.

Results are summarized in Table 2:

Table 2 Triggered Response of PEL Compositions D under different degree of neutralizations

Degree of neutralization (%)	pH of emulsion	Film thickness (μm)	Stability in wash	Solubility in rinse
0	2.3	100	Partially dissolved	Dissolved in 5 min.
2.5	3.8	50	Partially dissolved	Dissolved in 5 min.
5	4.5	50	Did not dissolve	Dissolved in 5 min.
7.5	4.8	50	Did not dissolve	Dissolved in 5 min.
15	5.2	70 to 90	Did not dissolve	Dissolved in 5 min.

BGDMA is butyleneglycol dimethacrylate.

The triggered response of the barrier membranes can be affected by both the degree of neutralization and the film forming property. When the degree of neutralization of the emulsion equal to or large than 5%, the correspondent emulsions possess better film forming property. Therefore, the resulting membranes exhibited better stability in the system tested above.

#### EXAMPLE 4

Swell Rates of PEL (composition D) as Thin Films Cast on Glass Slides Under Different Salt Concentrations and Ionic Strengths in Aqueous Solutions.

Experimental: samples were prepared under the conditions described in EXAMPLE 1. The swelling rate of the films was evaluated at ambient temperature and 40°C, and in 0.1 M and 0.001 M NaOH, NaCl and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aqueous solutions. Figures 2 and 3 summarize the results.

Temperature only had a minor effect on the swelling rate of the polymer films in NaCl and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solutions. At room temperature and 40°C, the swelling ratio of the films in these two solutions exhibited minimal changes. Temperature exhibited more stronger effect on the swelling rate of the film in 0.1M NaOH solution. At 40°C, it is impossible to accurately measure the weight of the polymer film after the film was swelled in NaOH solution for 15 minutes, because the film already partially dissolved in the solution. The film of composition D swelled five times fast in 0.1 M NaOH solution as compared to in NaCl and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solutions at the same concentration.

The swelling rates of PEL (composition D) films in 0.001M NaOH, NaCl and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aqueous solutions were different as compared to the swelling rates of the same films in 0.1 M NaOH, NaCl and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solutions. The films swelled rapidly in the initial five minutes in NaOH solution, then slowly dissolved as indicated by the weight loss noted in Figure 3. The swelling rates of the films in NaCl and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution increased noticeably in lower ionic strength environments initially and slowly dissolved afterwards.

The swell ratios decreased after the films were immersed in the solutions for 5 minutes, which indicate that the films either were partially dissolved or fell out of the slides.

#### EXAMPLE 5

Controlled Release of Encapsulated Fragrance

Experimental: A PEL (Composition D) emulsion was mixed with fragrance formulations using a homogenizer, stable emulsion systems were obtained.

Freestanding films were cast from the resulting polymer emulsion and fragrance formulation mixtures. The films were then placed in the following solutions to test the releasing of the fragrance.

- a) in DI water;
- b) in 1M NaCl solution
- c) in 5M NaCl solution

The releasing rate of the fragrance from their polymeric matrix decreases significantly when the films were placed in salt solution. After one month, the freestanding film embedded with fragrance completely lost most of the fragrance when it was placed in DI water, the film itself was swelling and broke into pieces. The films placed in NaCl solution stay intact and still keep the fragrance.

#### EXAMPLES 6-14

##### Preparation of Additional PEL Compositions

The polymer emulsions of interest are diluted to 20 weight percent polymers solids and completely neutralized by raising the pH of the aqueous emulsion to 10 with an aqueous solution of sodium hydroxide (2%). To the emulsions are added 100 ppm of FC-120 wetting aid and, if required, 10 -20% of a coalescing agent on the polymer solids. The coalescing agent used typically is Dowanol® DE (diethylene glycol monomethyl ether). Some of the emulsion is cast on a glass plate and allowed to dry. The dried film is cut in to test strips. To run cubic swell ratios during the testing, the strips are cut 2 centimeters in length.

Film strips are tested for a triggered response to ionic strength and base strength (concentration) changes in 1.2% Bold® detergent solution and 0.6% Tide® detergent solution in vials in a water bath held at 60° C for at least 30 minutes. If the film is still intact after that time, 95% of the detergent solution in the vial is removed and replaced with tap water in order to assess how the film responds in water of neutral pH and relatively low ionic strength. Cubic swell ratios are measured after testing and are equal to the cubic ratio of the film

length exposed to ions and bases to the original film length as cast, [final length/original length]<sup>3</sup>.

#### EXAMPLE 6

The composition is a polyelectrolyte of 52.5 weight percent methyl methacrylate (MMA), 29.5 weight percent butyl acrylate (BA), 18 weight percent methacrylic acid (MAA) and 1.5 weight percent 3-mercaptopropionic acid (3-MPA). The polyelectrolyte is stable in an aqueous solution of NaOH of 2.5 M or greater and is triggered to swell/dissolve/disperse by lowering the concentration of NaOH to 1.0 M or less.

#### EXAMPLE 7

The composition is a polyelectrolyte of 33 weight percent styrene (Sty), 35 weight percent butyl acrylate (BA), 18 weight percent methyl methacrylate (MMA) and 25 weight percent methacrylic acid (MAA). The polyelectrolyte is stable in an aqueous solution of NaOH of 1.0 M or greater and is triggered to swell/dissolve/disperse by lowering the concentration of NaOH to 0.1 M or less.

#### EXAMPLE 8

An aqueous solution of composition 60 BA/21MMA/10 2-ethyl hexyl acrylate (HEMA)/9MAA (1% backbone cross-linking with zinc ions), was adjusted to pH 10.5 using aqueous 2% NaOH solution. Film fell apart at 60° C in 1.2% Bold in 4 min. and disintegrated in 8 min. Film was close to degrading at 60° C in 0.6% Tide after 30 min. Fell apart upon 20:1 dilution (vol:vol) yet did not dissolve or disintegrate. Film fell apart at 60° C in 0.6% Bold in 20 min. and disintegrated in 30 min.

#### EXAMPLE 9

An aqueous solution of composition 60 BA/21MMA/10 HEMA/9MAA (1% backbone cross-linking with calcium ions), was adjusted to pH 11.0 using aqueous 2% NaOH solution. Film was delicate/fragile at 60° C in 1.2% Bold after

20 min. and disintegrated in 30 min. Film was delicate/fragile at 60° C in 0.6% Tide after 35 min. Fell apart upon 20:1 dilution (vol:vol) yet did not dissolve or disintegrate.

#### EXAMPLE 10

An aqueous solution of composition 60 BA/21MMA/10 HEMA/9MAA (1% backbone cross-linking with magnesium ions), was adjusted to pH 10.5 using aqueous 2% NaOH solution. Film disintegrated at 60° C in 1.2% Bold after 30 min. Film was swollen but still remained intact at 60° C in 0.6% Tide after 35 min. Fell apart upon 20:1 dilution (vol:vol).

#### EXAMPLE 11

An aqueous solution of composition containing 65 weight percent of 60 BA/21MMA/10 HEMA/9MAA and 35 weight percent of 80 Sty/10MMA/10AA (1% backbone cross-linking with zinc ions), was adjusted to pH 10.5 using aqueous 2% NaOH solution. Film fell apart at 60° C in 1.2% Bold after 20 min. and disintegrated in 35 min. Film was swollen but remained intact 60° C in 0.6% Tide after 35 min. Mild agitation caused upon 20:1 dilution (vol:vol) caused the film to break into 20 pieces. No dissolution or disintegration.

#### EXAMPLE 12

An aqueous solution of composition containing 65 weight percent of 60 BA/21MMA/10 HEMA/9MAA and 35 weight percent of 80 Sty/10MMA/10AA (1% backbone cross-linking with calcium ions), was adjusted to pH 11.0 using aqueous 2% NaOH solution. Film swelled upon 20:1 dilution (vol:vol) yet retained integrity. Cubic swell ratio (CSR) in 0.6% Tide wash, CSR = 4.91. CSR in Tide rinse water = 6.86. CSR in 1.2% Bold wash = 3.38. CSR in Bold rinse water = 5.36.

#### EXAMPLE 13

An aqueous solution of composition containing 65 weight percent of 60 BA/21MMA/10 HEMA/9MAA and 35 weight percent of 80 Sty/10MMA/10AA



(1% backbone cross-linking with magnesium ions), was adjusted to pH 10.5 using aqueous 2% NaOH solution. Film swelled upon 20:1 dilution (vol:vol) yet retained integrity. Cubic swell ratio (CSR) in 0.6% Tide wash, CSR = 6.86. CSR in Tide rinse water = 27.0. CSR in 1.2% Bold wash = 4.33. CSR in Bold rinse water = 9.94.

#### EXAMPLE 14

An aqueous solution of composition containing 50 weight percent of 35 BA/33Sty/7MMA/25MAA and 50 weight percent of 60BA/21MMA/10HEMA/10AA (1% backbone cross-linking with zinc ions), was adjusted to pH 10.5 using aqueous 2% NaOH solution. An aqueous solution of composition JLE-1983 (1% backbone cross-linking with calcium ions), was adjusted to pH 11.0 using aqueous 2% NaOH solution. An aqueous solution of composition JLE-1980 (1% backbone cross-linking with magnesium ions), was adjusted to pH 10.5 using aqueous 2% NaOH solution. The zinc cross-linked film disintegrated at 60° C in 1.2% Bold in 20 min. The magnesium cross-linked film disintegrated at 60° C in 1.2% Bold after 35 min. The calcium cross-linked film retained integrity at 60° C in 1.2% Bold after 35 min. All films have good integrity and remained intact at 60° C in 0.6% Tide after 35 min. All four non-disintegrating films swelled much more in rinse water upon 20:1 dilution (vol:vol) yet retained integrity and remained intact.

Cubic swell ratios are presented for selected ionic strength and base responsive polyelectrolytic compositions in Table 3.

Table 3: Cubic Swell Ratios for Ionic Strength and Base Responsive  
Polyelectrolytic Compositions

Polyelectrolyte Wt.% Monomers	Swelling Solution	CSR
40 Sty/35 BA/ 9MMA/16MAA	2.5 M NaOH	1.46
	1.0 M NaOH	1.64

(Zn <sup>2+</sup> and NH <sub>3</sub> free)	0.25 M NaOH	2.89
	0.1 M NaOH	3.91
	Tap water	11.0
40 Sty/35 BA/ 9MMA/16MAA (1 % n-DDM)	2.5 M NaOH	1.52
	1.0 M NaOH	1.73
	0.1 M NaOH	8 (film disintegrated)
40 Sty/35 BA/ 9MMA/16MAA (1.5 % n-DDM)	1.0 M NaOH	1.73
	0.1 M NaOH	Film dissolved
20 Sty/35 BA/ 29MMA/16MAA (1.5 % n-DDM)	2.5 M NaOH	4.1
	0.1 M NaOH	Film dissolved
20 Sty/35 BA/ 29MMA/16MAA	2.5 M NaOH	1.62
	1.0 M NaOH	3.21
	0.1 M NaOH	6.33
	Tap water	> 30
40 Sty/35 BA/ 7MMA/18MAA	2.5 M NaOH	1.33
	1.0 M NaOH	1.42
	0.1 M NaOH	4.1
	Tap water	11.02
41 Sty/34 BA/ 9MMA/16MAA	2.5 M NaOH	1.33
	1.0 M NaOH	1.62
	0.1 M NaOH	3.55
	Tap water	9.6
33 Sty/35 BA/ 7MMA/16MAA (1 % LOFA)	2.5 M NaOH	1.39
	1.0 M NaOH	2.46
	0.1 M NaOH	7.59
	Tap water	> 100
32 Sty/35 BA/ 12MMA/21MAA (0.5 % LOFA)	2.5 M NaOH	1.52
	1.0 M NaOH	2.15
	0.1 M NaOH	8.62 (dissolved)
	Tap water	dissolved

33 Sty/35 BA/ 7MMA/25MAA (0.5 % LOFA)	2.5 M NaOH	1.71
	1.0 M NaOH	2.33
	0.1 M NaOH	Rapidly dissolved
JLE-1937 With 37 wt. % gelatin	2.5 M NaOH	1.16
	1.0 M NaOH	1.62
	0.1M NaOH, film pre- neutralized	4.1
	0.1M NaOH, film un- neutralized	4.1
	Tap water	17.6

n-DDM is n-dodecylmercaptan, LOFA is linseed oil fatty acid.

Rhoplex® B-1604 is a product of Rohm and Haas Company.

We claim:

1. A triggered response composition comprising: one or more polyelectrolytes in contact with a liquid medium that is stable and that exhibits one or more chemical/physical responses; wherein the chemical/physical response is triggered upon one or more ionic strength changes to the liquid medium; wherein the polyelectrolyte is one or more acidic homopolymers, copolymers, polymer blends and salts thereof; one or more basic homopolymers, copolymers, polymer blends and salts thereof; and one or more amphoteric homopolymers, copolymers, polymer blends and salts thereof.
2. The triggered response composition according to claim 1 wherein the polyelectrolyte is one or more alkali soluble or swellable polymers comprising:  
(a) 15-70 weight percent of one or more acidic monomers; (b) 15-80 weight percent of one or more non-ionic vinyl monomers; (c) 0-30 weight percent of one or more non-ionic vinyl surfactant monomers; and, optionally, (d) 0-5 weight percent of one or more polyethylenically unsaturated monomers; and wherein the chemical/physical response of the polymers as a function of ionic strength changes is dependent on one or more parameters selected from the group consisting of (i) the type and amounts of acidic monomers, (ii) the degree of neutralization of the acidic monomers, (iii) the type and amounts of non-ionic vinyl surfactant monomers, (iv) the type and amounts of non-ionic vinyl monomers, (v) the type and amounts of polyethylenically unsaturated monomers, (vi) the pH of the aqueous system and (vii) combinations thereof; wherein the chemical/physical response of the composition is selected from selected from dispersing, disintegrating, dissolving, destabilizing, deforming, swelling, softening, flowing and combinations thereof; and wherein the liquid medium is an aqueous system.
3. A triggered response barrier composition comprising: one or more polyelectrolytes in contact with a liquid medium, wherein the barrier composition surrounds, encapsulates or forms a matrix with one or more

active ingredients; wherein the barrier composition is stable in the liquid medium; wherein the barrier exhibits one or more chemical/physical responses that is triggered upon one or more ionic strength changes to the liquid medium; and wherein the barrier composition is capable of releasing the active ingredients to the liquid medium as a result of the triggered response; and wherein the polyelectrolyte is one or more acidic homopolymers, copolymers, polymer blends and salts thereof one or more basic homopolymers, copolymers, polymer blends and salts thereof and one or more amphoteric homopolymers, copolymers, polymer blends and salts thereof.

4. The triggered response barrier composition according to claim 3 wherein the barrier composition is in the form of a film, wherein the liquid medium is an aqueous system, and wherein the chemical/ physical response of the composition is selected from selected from dispersing, disintegrating, dissolving, destabilizing, deforming, swelling, softening, flowing and combinations thereof.
5. The triggered response barrier composition according to claim 4, wherein the barrier composition is stable and insoluble in an aqueous system at relatively high ionic strength and wherein the composition disperses, dissolves, swells or disintegrates in an aqueous system at relatively low ionic strength, and wherein the chemical/physical response of the polymers is a function of changes in one or more parameters in addition to ionic strength selected from the group consisting of: ion concentration, surfactant concentration, acid strength and concentration, base strength and concentration, pH, buffer strength and capacity, temperature, hydrogen bonding, hydrogen bonding solvents, organic solvents, osmotic pressure, dilution, viscosity, electrochemical potential, conductivity, ion mobility, charge mobility, diffusion, surface area, mechanical forces, radiation and combinations thereof.

6. A device for the triggered release of one or more active ingredients to a liquid medium comprising:
- (d) one or more active ingredients;
  - (e) one or more additives; and
  - (f) a barrier composition comprising one or more ionic strength responsive polyelectrolytes;

wherein the barrier composition surrounds, encapsulates or forms a matrix with one or more active ingredients; wherein the barrier composition is stable in the liquid medium; wherein the polyelectrolyte is one or more acidic homopolymers, copolymers, polymer blends and salts thereof; one or more basic homopolymers, copolymers, polymer blends and salts thereof; and one or more amphoteric homopolymers, copolymers, polymer blends and salts thereof; wherein the barrier exhibits one or more chemical/physical responses selected from dispersing, disintegrating, dissolving, destabilizing, swelling, softening, flowing and combinations thereof; wherein the chemical/physical response of the composition is triggered upon one or more ionic strength changes to the aqueous system; and wherein the device is capable of releasing the active ingredients to the aqueous system as a result of the triggered response of the barrier composition.

7. A process for triggering the release of one or more active ingredients to a liquid medium comprising the steps of

- (c) Surrounding, encapsulating or forming a matrix with one or more active ingredients with an ionic strength responsive barrier composition, the barrier being substantially impermeable to releasing the active ingredients to the liquid medium and remaining insoluble in the liquid medium; and

- (d) altering the ionic strength of the liquid medium;

wherein the polyelectrolyte is one or more acidic homopolymers, copolymers, polymer blends and salts thereof; one or more basic homopolymers, copolymers, polymer blends and salts thereof; and one or more amphoteric homopolymers, copolymers, polymer blends and salts thereof; and wherein

the barrier composition disperses, disintegrates, dissolves or swells and becomes substantially permeable, thereby triggering the release of the active ingredients into the liquid medium.

8. The process according to claim 7 wherein a device for the triggered release of one or more active ingredients to an aqueous system is prepared, the device comprising:

- (a) one or more active ingredients;
- (b) one or more additives; and
- (c) a barrier composition comprising one or more ionic strength responsive polyelectrolytes;

wherein the barrier composition surrounds, encapsulates or forms a matrix with one or more active ingredients; wherein the barrier composition is stable and insoluble in an aqueous system at relatively high ionic strength; wherein the barrier exhibits one or more chemical/physical responses selected from dispersing, disintegrating, dissolving, destabilizing, swelling, softening, flowing and combinations thereof; wherein the chemical/physical response of the composition is triggered upon one or more ionic strength changes to the aqueous system; wherein the device is capable of releasing the active ingredients to the aqueous system as a result of the triggered response of the barrier composition; wherein the device is prepared using coating technology selected from the group consisting of fluid bed spray coating, Wurster coating, Pan coating and co-extrusion, coacervation, spray drying and spray chilling; and optionally, wherein one or more beneficial liquid ingredients are co-granulated with one or more solid active ingredients in the form of solid granules, pellets, tablets, encapsulated granules, sachets, matrix beads and capsules. in an altered or separate aqueous system

## ABSTRACT

This invention provides a triggered response composition in the form of a barrier material and a delivery device that includes one or more polyelectrolytes in contact with an aqueous system that is stable and insoluble in a liquid medium and that exhibits one or more chemical/physical responses in the liquid medium, wherein the chemical/physical response of the composition is triggered upon a change of ionic strength in the liquid medium.

## Representative Drawing

Nothing

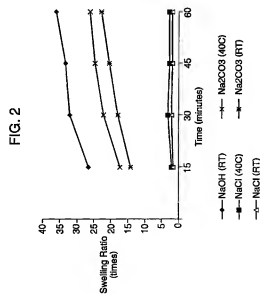
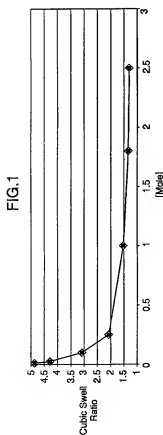




FIG. 3

